# Die fetten und die flüchtigen Oele des Pflanzen- und Tierreiches, ...

Georg Bornemann

# Neuer Schauplatz

der

# Künste und Handwerke.

Mit

## Berücksichtigung der neuesten Erfindungen.

Herausgegeben

von

einer Gesellschaft von Künstlern, technischen Schriftstellern und Fachgenossen.

Mit vielen Abbildungen.



1812

**Siebenunddreißigster Band.**

Dr. Georg Bornemann, die fetten und die flüchtigen Oele.

**Zweiter Band. — Fünfte Auflage.**

**Weimar, 1891.**

Bernhard Friedrich Voigt.

Die

# fetten und die flüchtigen Oele

des

## Pflanzen- und Tierreiches,

### ihre Gewinnung und Reinigung, ihre Eigenschaften und Verwendung.

Von

**Dr. Georg Bornemann,**

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

---

**Fünfte Auflage**

von Fontenelles Handbuch der Oelfabrikation in vollständiger Neubearbeitung.

**Zwei Bände.**

**Zweiter Band:**

Die flüchtigen Oele des Pflanzenreiches.

**Weimar, 1891.**

Bernhard Friedrich Voigt.

# Die flüchtigen Oele

des

## Pflanzenreiches,

ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung.

---

Ein Handbuch

für Fabrikanten, Apotheker, Chemiker und Drogisten,

enthaltend:

vollständige Beschreibung der Gewinnung flüchtiger Oele durch Destillation, Pressung und Extraktion, sowie der Methoden zur Parfümgewinnung, und ausführliche Schilderung von 182 flüchtigen Oelen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von

**Dr. Georg Bornemann,**

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Nebst einem Kapitel:

**Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der flüchtigen Oele**

von

Dr. K. E. Oetters.



**Mit einem Atlas**

von 8 Foliotafeln, enthaltend 83 Abbildungen.

---

Weimar, 1891.

Bernhard Friedrich Voigt.

# Vorwort.

Vorliegendes Buch bildet den zweiten, gänzlich selbständigen Teil des Werks „die fetten und die flüchtigen Oele“ und ist gegenüber dem betreffenden Abschnitte in Fontenelles „Handbuch der Oelfabrikation“ (4. Auflage, 1864) eine vollständig neue Arbeit. Der Verfasser war bestrebt, dem heutigen Standpunkte sowohl der Industrie, wie der Chemie der flüchtigen oder ätherischen Oele gerecht zu werden. Hierbei ist ihm die vielseitigste Unterstützung von Fachmännern zu Teil geworden, so vielseitig, daß er sich begnügen muß, seinen besten Dank an dieser Stelle nur im allgemeinen auszusprechen.

Der Umfang des zweiten Bandes ist größer, als der des ersten, welcher von den fetten Oelen handelt. Es erklärt sich dies leicht aus der Thatsache, daß ein Werk über ätherische Oele, soll es eine mehr als einseitige Verwendbarkeit besitzen, viel umfänglicheres rein wissenschaftliches Material bringen muß, als dies bei einem die fetten Oele behandelnden Buche nötig ist. Denn Dank den bahnbrechenden Arbeiten Wallachs und Anderer ist die Chemie der flüchtigen Oele in dem letzten Jahrzehnt so umfänglich ausgebaut worden, daß fast alle selbständigen Werke über flüchtige Oele in dieser Hinsicht als veraltet bezeichnet werden müssen. Hier möchte nun des Verfassers vorliegende Arbeit eine Lücke ausfüllen.

Was das Buch bringt, das zeigt ein Blick in das Inhaltsverzeichnis. Nur auf den Abschnitt „Botanische Bemerkungen“ sei noch besonders verwiesen. Der Verfasser verdankt denselben der Feder seines Kollegen, des Herrn Dr. K. Vetters, dessen Darlegungen dem Verständnisse des Nichtbotanikers angepaßt und daher wohl willkommen sein werden.

Auch seinerseits ist der unterzeichnete Verfasser stets bemüht gewesen, selbst dem in der Chemie minder Bewanderten verständlich zu werden, was freilich bei der teilweise großen Schwierigkeit der in Frage kommenden

chemischen Verhältnisse nicht überall gelungen sein wird. Dem selbständigen Arbeiter und Forscher dürfte durch reichliche Litteraturangaben, welche das Buch bringt, wohl gedient sein.

Ausgeschlossen von der Besprechung blieben die flüchtigen Oele, welche sich bei der trockenen Destillation ergeben (einige Ausnahmen abgerechnet), also die Teeröle, das sogen. flüchtige Tieröl u. s. w.; ferner das Erdöl; endlich die bloßen Riechstoffe (Ambra, Zibet, Moschus u. s. w.). Dagegen sind die pflanzlichen ätherischen Oele in keinem anderen selbständigen Werke mit gleicher Vollständigkeit und Ausführlichkeit besprochen, wie in dem vorliegenden. Auch dies hat zur Vermehrung des Umfangs dieses Buches beigetragen. Dem Herrn Verleger sei für den unverkürzten Abdruck des Manuskripts, wie die zweckentsprechende Ausstattung des Werkes bester Dank an dieser Stelle abgestattet.

Die Fachlitteratur ist in dem vorliegenden Werke bis November 1890 vollständig verarbeitet; erst während den Druckes erschienene Abhandlungen konnten meist noch mit wenigen Worten erwähnt werden. Es leuchtet ein, daß nur bei den letzten Bogen diese Zusätze sich auch auf die letzten Monate beziehen können. Hieraus erklären sich kleine Abweichungen in der Tabelle auf S. 137 ff. von der späteren Besprechung der betreffenden Oele.

Für Berichtigungen und Verbesserungsvorschläge wird der Verfasser stets dankbar sein. Möge im übrigen dieses Buch in den Kreisen, für die es bestimmt ist, freundlich aufgenommen, nützlich befunden und mild beurteilt werden!

Chemnitz, im Frühjahr 1891.

**Dr. Georg Bornemann.**

# Inhaltsverzeichnis.

## Zweite Abteilung.



## Dritte Abteilung.

## Verzeichnis der in diesem Buche häufiger angeführten Werke.


M. Seubert, Lehrbuch der gesamten Pflanzenkunde. 7. Auflage. Leipzig 1887

A. Engler und K. Prantl, die natürlichen Pflanzenfamilien. II. Teil. Leipzig 1889.

A. Husemann, A. Hilger und Th. Husemann, die Pflanzenstoffe. 2. Auflage. Berlin 1882, 1884.

G. Weidinger, Warenlexikon der chemischen Industrie. Leipzig 1868/69.

K. Seubert und M. Seubert, Handbuch der allgemeinen Warenkunde. Stuttgart 1883.

Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie. 1854 bis 1857.

H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, ausführliches Lehrbuch der Chemie. 1. Auflage. 1877 bis 1889.

J. Maier, die ätherischen Oele. Stuttgart 1867.

S. Mierzinski, die Fabrikation der ätherischen Oele und Riechstoffe. Berlin 1872.

H. Hirzel, die Toilettenchemie. 3. Auflage. Leipzig 1874.

G. W. Askinson, die Fabrikation der ätherischen Oele. 2. Auflage. Wien 1887.

S. Mierzinski, die Riechstoffe. 6. Auflage. Weimar 1888.

G. W. Askinson, die Parfümeriefabrikation. 3. Auflage. Wien 1889.

S. Piesse, Histoire des Parfums, édit. française. Paris 1890.

S. Piesse, Chimie des Parfums, édit. française. Paris 1890.

F. Stohmann, ätherische Oele. In Muspratts Chemie, 4. Auflage. 1. Bd. S. 47 bis 163. Braunschweig 1886.

C. Deite, die Riechstoffe. Aufsatz im Seifenfabrikant. Bd. 9. 1889. S. 235, zuletzt S. 551.

Schimmel & Komp. in Leipzig, Berichte (teils nach Chemiker-Zeitung, teils im Original vorliegend) 1883 bis 1890.

# Einleitung.

Als Oele bezeichnet man für gewöhnlich Flüssigkeiten von etwas dickflüssiger Beschaffenheit, die auf Papier einen durchscheinenden Fleck erzeugen. Dieser Fleck ist entweder bleibend oder er verschwindet beim Liegen des Papiers wieder, in welch' letzterem Falle er durch ein flüchtiges Oel erzeugt war. Bleibende „Fettflecke“ erzeugen unter anderen Substanzen die sog. fetten Oele. Es leuchtet ein, daß sonach der Begriff „Oel“ kein wissenschaftlich feststehender ist.

Dieses Werk handelt von den Oelen des Pflanzen- und Tierreichs und zwar vorliegender, zweiter Teil von den flüchtigen oder ätherischen Oelen. Voraus bemerkt sei, daß ätherische Oele des Tierreichs nicht bekannt sind. Die flüchtigen Oele sind zum großen Teil Naturprodukte, entstehen aber zum Teil auch erst bei gärungsähnlichen Vorgängen aus von der Pflanze erzeugten Substanzen. Die bei der trocknen Destillation organischer Stoffe, wie auch der Kohlen sich ergebenden flüchtigen Oele finden in diesem Buche keine Erwähnung (einige begründete Ausnahmen abgerechnet), da man sie wohl zu den flüchtigen, aber nicht zu den ätherischen Oelen zu rechnen pflegt.

Was ist nun ein flüchtiges oder ätherisches Oel? Physikalisch genommen eine Flüssigkeit, welche einen ätherischen Geruch besitzt, auf Papier einen verschwindenden Fettfleck erzeugt und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell in der Wärme sich verflüchtigt; dazu kommt, daß wir in der Hauptsache nur Naturprodukte als ätherische Oele bezeichnen. Was ein ätherischer Geruch sei, läßt sich natürlich nicht beschreiben; doch sei besonders betont, daß ätherisch und wohlriechend zweierlei ist und daß eine ganze Reihe ätherischer Oele keineswegs zu den Wohlgerüchen gezählt werden dürfen. — Noch schwieriger ist es, eine chemische Erklärung des Begriffs „ätherisches Oel“ zu geben, da die Zusammensetzung der flüchtigen Oele eine sehr verschiedene ist. Da viele ätherische Oele beim Stehen, namentlich beim Stehen in der Kälte, feste Bestandteile ausscheiden, so begnügte man sich früher damit, in den flüchtigen Oelen einen festen Anteil, das Stearopten (von griechisch stĕar Talg und ptēnŏn flüchtig), und einen flüssigen Bestandteil, das Elaeopten (ĕlaiŏn Oel), anzunehmen.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß in den meisten Fällen das Elaeopten aus einem Kohlenwasserstoff (d. h. einer Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, meist von der Formel $C_{10}H_{16}$) besteht, während das Stearopten sehr häufig durch einen Kampher gebildet wird (die beiden wichtigsten Kampherarten sind der gewöhnliche Kampher $C_{10}H_{16}O$ und der Borneokampher $C_{10}H_{18}O$, beide mit ihren Isomeren). Sonst finden sich in den flüchtigen Oelen noch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Nitrile, Aether, Phenole u. s. w. Alle diese Stoffe sind im Oele mechanisch gemischt enthalten, so daß man sie durch fraktionierte Destillation trennen oder durch ihre chemischen Reaktionen erkennen und scheiden kann. Der außerordentlich verschiedenartigen Zusammensetzung der ätherischen Oele wegen ist später ein besonderer Abschnitt der „Chemie der flüchtigen Oele" gewidmet, auf welchen hier verwiesen sei.

Die Einteilung der flüchtigen Oele ist vorläufig auf chemischer Grundlage noch nicht sicher durchführbar.

Aeltere Werke über ätherische Oele und, der alten Gewohnheit folgend, selbst neuere Arbeiten über dieses Thema führen die Oele gewöhnlich alphabetisch auf. Daß dieses Verfahren unwissenschaftlich und selbst unbequem ist, leuchtet ein; wem würde es z. B. einfallen, in einem Handbuch der anorganischen Chemie die Elemente und ihre Verbindungen in alphabetischer Anordnung besprechen zu wollen! Eine zweite Einteilungsweise ist die, nach welcher die Oele geschieden werden in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige und schwefelhaltige ätherische Oele. Diese Einteilung hat schon eher etwas für sich; da sie aber nicht genau durchführbar ist, so kann man sie ebenfalls nicht als genügend erachten. Die richtige Anordnung wäre die auf Grundlage der vollständigen chemischen Zusammensetzung; was sich in dieser Hinsicht zur Zeit thun läßt, ist weiter hinten nachzulesen, wo man auch finden wird, warum diese Einteilung zur Zeit noch nicht die nötige Sicherheit besitzt.

Es blieb daher für dieses Buch nichts weiter übrig, als die Einteilung nach der botanischen Abstammung der ätherischen Oele zu wählen, wie sie ja auch im ersten Teile dieses Werkes für die fetten Oele durchgeführt wurde. Läßt sich auch im einzelnen manches gegen diese Anordnung einwenden, so dürfte sie im großen und ganzen doch wohl vorläufig als die sachgemäßeste erscheinen.

Wir gehen nunmehr zu einer kurzen Besprechung der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der flüchtigen Oele über, soweit deren Kenntnis für das Verständnis des Kapitels von der Gewinnung der ätherischen Oele notwendig erscheint.

Physikalische Eigenschaften. Alle flüchtigen Oele sind bei mittlerer Temperatur (15° C.) flüssig oder doch wenigstens zum Teil flüssig; letztere Einschränkung bezieht sich auf die schon erwähnte Thatsache, daß einige ätherische Oele schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearopten ausscheiden (z. B. Rosenöl, Anisöl u. s. w.). Der Grad der Flüssigkeit (die Konsistenz) der ätherischen Oele ist allerdings verschieden. So sind alte Oele meist dickflüssiger als frisch bereitete, was seine Ursache in einer Verharzung der Oele an der Luft, bewirkt durch Oxydation, hat. Aber auch frische Oele zeigen eine verschiedene Konsistenz; so sind die Oele der Aurantiaceen dünnflüssig; Nelken-, Kubeben-, Zimt-, Kalmus-, Rosenöl u. s. w. sind dickflüssig. Bestimmte Angaben über den Grad der Flüssigkeit, etwa im Vergleiche mit Wasser, fehlen zur Zeit. — Auf Papier erzeugen die flüchtigen Oele einen durchscheinenden Fleck, welcher beim Liegen wieder verschwindet. — Der Geruch der ätherischen Oele ist für sie besonders

charakteristisch, so daß z. B. ein geübter Parfümeur selbst in Gemischen die Bestandteile am Geruche herauszufinden vermag; doch gehört hierzu eine sehr große Sachkenntnis. Am häufigsten zeigt das Oel den Geruch derjenigen Pflanzenteile, aus welchen es stammt; doch liefern verschiedene Teile derselben Pflanze oft ganz verschieden riechende ätherische Oele. Im allgemeinen haben ganz frisch bereitete Oele einen viel schwächeren Geruch, als solche, die schon einige Zeit an Luft gestanden haben, so daß bei Bildung des Geruchs die Oxydation des Oeles oder eines Oelbestandteiles von Einfluß zu sein scheint. Nach Liebig riechen diejenigen flüchtigen Oele am stärksten, welche sich am leichtesten oxydieren. Bei weit vorgeschrittener Sauerstoffaufnahme ändert sich der Geruch der Oele fast stets; er nimmt dann etwas terpentinölähnliches an. — Die Farbe der flüchtigen Oele ist verschieden; die meisten flüchtigen Oele im reinen Zustande sind farblos bis gelblich. Es kommen aber auch grüne, rötliche, braune und blaue Oele vor. Grün sind z. B. Wermut- und Kajeputöl; rötlich ist Wintergrünöl; braun sind Nelken-, Pfeffer- und altes Zimtöl; blau sind Kamillen- und Schafgarbenöl u. s. w. Die Farbe der ätherischen Oele scheint einmal durch Oxydation, dann aber auch durch die Gegenwart besonderer Farbstoffe bedingt zu sein, welche flüchtige Körper sind oder wenigstens bei der Destillation mit übergerissen werden. Den blauen Farbstoff, welcher in einer Reihe von ätherischen Oelen auftritt, haben verschiedene Chemiker untersucht und Azulin oder Cörulëin genannt. Der grüne Farbstoff soll nach Ansicht von Maier mit übergerissenes Blattgrün oder Chlorophyll sein. Die meisten Oele werden durch Rektifikation (Destillation für sich oder mit Wasser) farblos; ja es gelingt, dem flüchtigeren Oele den Farbstoff zu entziehen, wenn man ein schwerer flüchtiges beimischt und nun fraktioniert, wie denn z. B. E. Sachse aus einem Gemisch von dunkelgrünem Wermut- und gelbem Gewürznelkenöl als Anfangsdestillat farbloses Wermutöl, als späteres Destillat grünes Nelkenöl erhielt (Hirzel). — Der Geschmack der ätherischen Oele ist außerordentlich verschieden, meist scharf aromatisch, mitunter nachträglich kühlend, manchmal süß, seltener bitter. Nach Zeller schmecken stearoptenreiche Oele milder, als elaeoptenreiche, was sich daraus erklärt, daß die Stearoptene häufig keinen oder nur schwachen Geschmack besitzen; die sauerstoffreichen Oele schmecken kräftiger und gewürzhafter als die sauerstofffreien. Was endlich die schwefel- und stickstoffhaltigen Oele betrifft, so zeichnen sie sich in Geruch und Geschmack durch stechende, brennende Eigenschaften aus. — Das spezifische Gewicht der flüchtigen Oele schwankt zwischen 0,8 und 1,2 (z. B. Weihrauchöl 0,806 und Wintergrünöl 1,18); die meisten flüchtigen Oele sind jedoch leichter als Wasser und haben etwa die Dichte 0,85 bis 0,98. Für dasselbe Oel schwankt das spezifische Gewicht je nach Art der Darstellung und dem Alter; alte Oele sind meist schwerer als frisch bereitete. — Von einem Erstarrungs- und Schmelzpunkt der ätherischen Oele läßt sich eigentlich nicht sprechen, da die meisten flüchtigen Oele in der Kälte nicht gefrieren, sondern nur Stearopten ausscheiden, auf welches sich dann die Schmelzpunktsangabe beziehen müßte. Jedenfalls ist der Erstarrungspunkt viel schwankender als der Schmelzpunkt, da ersterer bei verschiedenen Sorten desselben Oels je nach dem Stearoptengehalt sehr verschieden ausfüllt, während letzterer größere Gleichmäßigkeit zeigt. Die meisten ätherischen Oele gefrieren aber nur sehr schwer oder überhaupt nicht. Jedenfalls sind Erstarrungs- und Schmelzpunkt nicht identisch; so erstarrt Rosenöl

unter 0° und schmilzt wieder bei 28 bis 32°; Anisöl erstarrt bei 10° und schmilzt bei 17° u. s. w. — Ebenso kann von einem Siedepunkt der flüchtigen Oele nur in einigen Fällen die Rede sein, nämlich da, wo das Oel einheitlich zusammengesetzt ist, z. B. beim Terpentinöl. Wo dagegen Gemische verschiedener Bestandteile vorliegen, da steigt der Siedepunkt allmählich, bis schließlich alles abdestilliert ist; im allgemeinen geschieht dies zwischen 160 und 260° C. Uebrigens lassen nicht alle ätherischen Oele eine Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung zu, so daß man häufig die Destillation im luftleeren Raum anwenden muß. Dagegen sind alle ätherischen Oele mit Wasserdämpfen flüchtig, welche Eigenschaft die Gewinnung der Oele durch Destillation ermöglicht. Bei jeder Destillation erleiden die ätherischen Oele eine gewisse Veränderung im Geruche, und zwar werden minder gut riechende Oele meist besser, wohlriechende schlechter im Geruch. Die ätherischen Oele sind auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, so daß man sie nicht offen stehen lassen darf. Da nun weiter die ätherischen Oele brennbar sind, so hat man beim Arbeiten mit ihnen offene Flammen fern zu halten. Die flüchtigen Oele besitzen sogar eine ziemlich leichte Entzündbarkeit und verbrennen mit hoher, hellleuchtender und stark rußender Flamme. — Was die Löslichkeit der flüchtigen Oele anlangt, so ist zunächst zu konstatieren, daß diese Oele mit Wasser nicht mischbar und kaum darin löslich sind. Trotz alledem ist eine geringe, bei kostbaren Oelen aber dennoch zu beachtende Löslichkeit der ätherischen Oele in Wasser vorhanden, die man auch daran erkennt, daß das Wasser einen deutlichen Geruch nach dem Oele annimmt, mit dem es in längerer Berührung gewesen ist. Solche nur Spuren von ätherischem Oel enthaltende Wässer kommen zu Parfümeriezwecken als aromatische Wässer (z. B. Rosenwasser, Orangeblütenwasser) in den Handel, und zwar sind die besseren derartigen Präparate Wässer von der Destillation, die schlechteren durch Schütteln von Wasser mit dem betreffenden ätherischen Oele erhaltene Lösungen. Wo die Wässer der Destillation nicht direkt zum Verkaufe gebracht werden können, da muß man ihnen durch Rektifikation oder Kohobieren (siehe später) die letzten Anteile von ätherischem Oele entziehen, bis sie nicht mehr riechen oder schmecken. Löslich sind alle ätherischen Oele in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, fetten Oelen und mit wenigen Ausnahmen (Rosen-, Arnika-, Kubebenöl) im absoluten Alkohol; in Weingeist ist das Löslichkeitsverhältnis verschieden und gibt zum Teil Anhaltspunkte zur Erkennung der Reinheit eines ätherischen Oels. — Wichtig ist, daß die ätherischen Oele selbst verschiedene Stoffe auflösen; so z. B. Harze, Fette, Alkohol, selbst teilweise Schwefel, Phosphor, Wasser u. s. w. Unter einander mischen sich die flüchtigen Oele meist in beliebigen Verhältnissen. Die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse ist wichtig bei Beurteilung etwaiger Verfälschungen der ätherischen Oele, wie für ihre Verwendung bei Erzeugung von Parfüms u. s. w. — Auch die optischen Eigenschaften der flüchtigen Oele sind zum Teil wichtig und interessant. Fast alle ätherischen Oele zeigen ein hohes Lichtbrechungsvermögen und die Fähigkeit, den polarisierten Lichtstrahl abzulenken; einige von den gefärbten Oelen besitzen auch charakteristische Absorptionsspektra. Näheres hierüber wird später gebracht werden.

Chemische Eigenschaften. Wie bereits erwähnt wurde, bestehen die ätherischen Oele entweder nur aus Kohlen- und Wasserstoff, oder aus diesen beiden Elementen und Sauerstoff; seltener enthalten sie auch Stickstoff

und Schwefel. Wie die fetten Oele, so sind auch die flüchtigen Oele meist Gemische aus verschiedenen Substanzen. Während aber die fetten Oele fast ausnahmslos Gemische von analogen Verbindungen (zum Teil von homologen), nämlich von Fettsäureglycerylestern oder Fettsäureglyceriden waren, sind die Gemengteile der ätherischen Oele sehr verschiedenartiger chemischer Natur. Als die wichtigsten Bestandteile wurden schon bezeichnet Kohlenwasserstoffe und Kampherarten. Unter den Kohlenwasserstoffen stehen obenan die sog. Terpene, eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe von der gemeinschaftlichen Formel $(C_5H_8)_x$, die man wiederum unterscheidet als Hemiterpene $C_5H_8$, Terpene $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ u. s. w. Insbesondere die eigentlichen Terpene $C_{10}H_{16}$ werden häufig angetroffen und treten in den ätherischen Oelen hauptsächlich in fünf isomeren Formen auf, nämlich als Pinen (im Terpentinöl), Limonen (in den Oelen der Citrusarten, im Kümmelöl u. s. w.), Dipenten (im Wurmsamen- und Kajeputöl, wie in allen höher erhitzten ätherischen Oelen), Sylvestren (im russischen und schwedischen Terpentinöl) und Phellandren (im Wasserfenchelöl u. s. w.). Diese isomeren Terpene unterscheiden sich in ihren physikalischen, wie chemischen Eigenschaften und besitzen also offenbar chemisch verschiedene Konstitution. — Unter den Kampherarten sind insbesondere zwei zu nennen, nämlich die von der Formel $C_{10}H_{16}O$ und die von der Formel $C_{10}H_{18}O$. Der gewöhnliche Kampher kann als Typus für die nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzten Bestandteile ätherischer Oele gelten; es gehören hierher das Thujol aus dem Lebensbaumöl, der Poleykampher, das Salviol aus dem Salbeiöl, das Kamillol aus dem Kamillenöl, das Absynthol aus dem Wermutöl, das Tanacetol aus dem Rainfarnöl, das Alantol aus dem Alantöl u. s. w. Für die andere Kampherart mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ bietet der Borneokampher die ältest bekannte Art; in den ätherischen Oelen findet sich vorzugsweise das gleich zusammengesetzte Cineol (Wurmsamen-, Spik-, Eukalyptus-, Lorbeer- und Kajeputöl), ferner Koriandrol im Korianderöl, Geraniol im Geraniumöl, Citronellol im Citronellaöl u. s. w. Ueber diese und alle übrigen Bestandteile ätherischer Oele wolle man den Abschnitt „Nähere Bestandteile der ätherischen Oele" nachlesen.

Das Verhalten der ätherischen Oele in chemischer Beziehung ist der sehr verschiedenartigen Zusammensetzung entsprechend auch ein sehr wechselndes. Es ist z. B. klar, daß solche Oele, welche leicht oxydierbare Bestandteile, etwa Aldehyde, enthalten, minder luftbeständig sein werden, als andere, die schwer oxydierbare Verbindungen als Hauptbestandteile besitzen. Während aus Terpenen bestehende Oele durch Kali- und Natronlauge nur geringe Veränderungen erleiden, werden solche, die aus Estern gemischt sind ebenso wie die fetten Oele durch heiße Laugen verseift. Auf sauerstofffreie kann Natrium keine Einwirkung haben, während es sauerstoffhaltige Oele angreift, indem es sich oxydiert. Schon diese wenigen Beispiele zeigen, daß nicht viel allgemeingültiges über das chemische Verhalten der ätherischen Oele zu sagen sein wird. Immerhin sind die folgenden Punkte beachtenswert.

Das Verhalten der flüchtigen Oele gegen Luft ist zum Teil sehr charakteristisch. Alle ätherischen Oele besitzen die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen. Dabei entstehen oxydierte Produkte der verschiedensten Art, welche im allgemeinen das Oel spezifisch schwerer, dickflüssiger und dunkler gefärbt erscheinen lassen, als es im frischen Zustande war. Manche Oele

nehmen nun nur sehr langsam und sehr wenig, andere schnell und viel Sauerstoff auf. Namentlich die letzteren sind es, welche schließlich schmierig bis balsamartig werden, daher man den Vorgang der Oxydation häufig als Verharzung der ätherischen Oele bezeichnet. Einzelne Oele werden dabei in krystallisierbare Substanzen umgewandelt; so z. B. Bittermandelöl, welches aus Benzaldehyd $C_6H_5COH$ besteht und sich durch Oxydation in Benzoesäure $C_6H_5COOH$ verwandelt. Viele Oele verändern bei der Verharzung ihren Geruch und riechen alsdann terpentinölartig. Natürlich wird die Oxydation um so schneller vor sich gehen, je inniger die Berührung des Oels mit Luft ist; bei schneller Oxydation der ätherischen Oele, namentlich unter Gegenwart von Licht und Feuchtigkeit, unterstützt von nicht zu niedriger Temperatur, zeigt es sich aber, daß das ätherische Oel hierbei den Sauerstoff der Luft ozonisiert und selbst Ozon (oder Wasserstoffsuperoxyd, — siehe später) auflöst. Hierauf ist zum Teil die luftreinigende Wirkung zurückzuführen, welche man nach Ansicht verschiedener Chemiker durch Versprühen von weingeistigen Lösungen ätherischer Oele im Zimmer erzielt; hierauf auch die zweifellose Thatsache, daß manche alten ätherischen Oele, die in schlecht verschlossener Flasche aufbewahrt wurden, ebenso stark oxydierend wirken, wie Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd (z. B. Schwefelblei PbS in schwefelsaures Blei $PbSO_4$ verwandeln). Es folgt aus den angeführten Thatsachen, daß man die ätherischen Oele während der Darstellung wie Aufbewahrung schützen muß vor Berührung mit Luft, vor starker Belichtung, vor höheren Zimmertemperaturen, endlich zum Teil auch vor Berührung mit Wasser während des Aufbewahrens. — Was die Reaktion der ätherischen Oele betrifft, so reagieren frische ätherische Oele selten sauer; doch besitzen z. B. Bittermandelöl, Nelken-, Majoran- und Baldrianöl saure Reaktion, ebenso Rosen- und Rainfarnöl, schwächer Melissen- und Quendelöl. Dagegen gibt es eine große Anzahl flüchtiger Oele, welche durch längeres Stehen in Luft saure Reaktion annehmen, so z. B. Kümmel-, Zimmt-, Wurmsamen-, Anis-, Arnika-, Minz-, Salbei-, Fenchelöl u. s. w. Man prüft übrigens am besten die ätherischen Lösungen der Oele auf ihre Reaktion (— nachdem man sich überzeugt hat, daß der Aether selbst neutral reagiert —) oder muß doch wenigstens das Lackmuspapier mit Alkohol befeuchten, ehe man es in das zu prüfende Oel eintaucht.

Das Verhalten der ätherischen Oele gegen chemische Reagentien soll hier nur kurz berührt werden, da es im allgemeinen für die Gewinnung der Oele nicht so wesentlich ist, hierüber genauere Kenntnis zu besitzen und diese Einleitung nur das für diesen Zweck nötige bringen soll. Bei der Gewinnung des ätherischen Oeles kommt dasselbe in erster Linie mit Wasser oder Wasserdampf, in zweiter mit Metall in Berührung, bei der Extraktion auch mit dem betreffenden Lösungsmittel. Das Wasser ist in den weitaus meisten Fällen ohne schädigenden Einfluß auf das ätherische Oel; doch gibt es einige Ausnahmen. So z. B. verträgt Lavendelöl die dauernde Berührung mit Wasser nicht, und weiter bilden einige Terpene in Berührung mit Wasser Terpenhydrate. Anders steht es mit heißem Wasser oder Wasserdampf, welche beide um so ungünstiger auf den Geruch, doch auch die sonstige Beschaffenheit des flüchtigen Oeles einwirken, je länger sie damit in Berührung bleiben; die Oele erhalten dabei den sog. „Retortengeruch“. Es ist also durchaus notwendig, für schnelle Abführung der Dämpfe aus der Retorte und für baldige Verdichtung derselben zu sorgen.

Am besten bewährt sich die Anwendung der Destillation im luftleeren Raume, da hierbei die Temperatur niedriger bleiben und die Abführung der Dämpfe schneller geschehen kann. — An der Veränderung der ätherischen Oele während der Destillation beteiligt sich auch das Metall der Retortenwandung, Kupfer, Zinn oder Eisen, indem es unter Umständen zersetzend auf die Dämpfe des Oels einwirken kann; dies gilt insbesondere für schwefelhaltige Oele und Kupfer. Man hat wohl das Holz als geeignetstes Material für Destillationsgefäße empfohlen, und es ist dies auch richtig, soweit es sich um die Zersetzlichkeit des Oeles handelt. Andererseits nimmt das Holz aber so hartnäckig den Geruch des Oeles an, daß man für jedes andere flüchtige Oel auch ein neues Holzgefäß nehmen müßte. — Die bei der Extraktion des ätherischen Oeles benutzten Lösungsmittel (Petroleumäther, Aether, Schwefelkohlenstoff, zum Teil Alkohol u. s. w.) rufen im allgemeinen keine chemische Aenderung des Oeles hervor; wohl aber können sie insofern für die Güte des Oeles nachteilig werden, als sie nach beendeter Extraktionsarbeit abdestilliert werden müssen und zum Teil recht schwer vollständig zu beseitigen sind, so daß vom Oele zurückgehaltene Mengen des Extraktionsmittels den Geruch des Oeles beeinflussen.

Von weiteren chemischen Reaktionen ätherischer Oele sei zunächst erwähnt, daß Kalium und Natrium die Oele unter Umständen unter Wasserstoffentwickelung angreifen; so z. B. liege ein Terpenhydrat $C_{10}H_{16}, H_2O$ vor, in welchem Falle Natrium das Wasser zersetzt, nach der Gleichung $C_{10}H_{16}, H_2O + Na_2 = Na_2O + H_2 + C_{10}H_{16}$. Das frei gemachte Terpen kann man alsdann abdestillieren. Mitunter oxydiert sich auch das Natrium einfach (z. B. $C_{10}H_{16}O + Na_2 = Na_2O + C_{10}H_{16}$); in anderen Fällen ruft es aber tiefer gehende Veränderungen hervor (z. B. $C_{10}H_{16}O + Na_2 = Na_2O + H_2 + C_{10}H_{14}$). Jedenfalls wirken Kalium und Natrium nur auf sauerstoffhaltige Oele ein, während sauerstofffreie Oele mindestens bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben. — Alkalikarbonate, und in ähnlicher Weise alle übrigen Karbonate, können nur dann einen chemischen Einfluß auf die flüchtigen Oele ausüben, wenn dieselben freie Säure enthalten; Alkalihydrate wirken im gleichen Falle ebenfalls neutralisierend, rufen aber noch eine Reihe anderer Reaktionen hervor, verseifen z. B. Ester, lösen das Oel auf, verharzen es u. s. w. Bemerkenswert ist die Einwirkung von sauren schwefligsauren Alkalien auf solche Oele, die Aldehyd enthalten: sie bilden nämlich mit dem Aldehyde krystallisierende Verbindungen. — Säuren zeigen sehr verschiedenes Verhalten gegenüber den ätherischen Oelen. Salzsäure verbindet sich z. B. mit den Terpenen zu flüssigen oder festen Chlorhydraten ($C_{10}H_{16}, HCl$ oder $C_{10}H_{16}, 2HCl$) Salpetersäure verharzt die Oele zum Teil und zwar mitunter unter stürmischer Reaktion, ja oxydiert sie zu Oxalsäure, Kohlensäure, Wasser u. s. w. Schwefelsäure verdickt manche ätherischen Oele, verharzt einige und verkohlt andere. Die Einwirkung der Säuren auf die ätherischen Oele zeigt sich häufig auch in mehr oder minder charakteristischer Farbenänderung des Oels wie Färbung der Säure. — Die Halogene wirken teilweise sehr energisch ein; so verwandelt Jod viele Oele, indem es sich auflöst, in balsamartige oder harzige Massen von abweichender Färbung und verschiedenem Geruche. Dabei findet mitunter Aufbrausen unter Entwickelung grauer, gelbroter oder violetter Dämpfe statt, begleitet von mehr oder minder starker Erhitzung; sehr stürmische derartige Reaktionen bezeichnet man als Fulmination. Es fulminieren z. B. mit Jod alle Oele der Aurantiaceen und der Koniferen, einige Oele der Labiaten u. s. w., zumeist sauerstofffreie Oele. Auch Chlor zeigt teilweise energische Einwirkung, während Brom namentlich dann interessante Reaktion ergibt, wenn das Oel Limonen, Dipenten oder Sylvestren enthält, da sich in diesem Falle krystallisierende Tetrabromide bilden ($C_{10}H_{16}Br_4$). — Die chemischen Ursachen dieser Reaktionen, sowie eine Anzahl anderer Einwirkungen chemischer Reagentien auf ätherische Oele finden sich später zusammengestellt.

## Vorkommen der flüchtigen Oele.

Sämtliche ätherische Oele, welche in diesem Buche besprochen werden, stammen von Blütenpflanzen oder Phanerogamen ab. Sie finden sich in fast allen Pflanzenteilen, jedoch in der Regel bei jeder Pflanze vorzugsweise in einem bestimmten Teile. Hauptsächlich in Frage kommen Blüten, Blätter, Samen und Wurzeln, dann auch Stengel, Holz und Rinde. Flüchtige Oele aus verschiedenen Teilen derselben Pflanze sind oft identisch, mitunter aber auch physikalisch und chemisch verschieden. Die ätherischen Oele sind meist in Drüsen eingeschlossen, welche teils in der Epidermis, teils in inneren Geweben liegen, oder sie finden sich in größeren Schläuchen und Gängen, auch als Tröpfchen im Zellsaft und Protoplasma der verschiedensten Zellen, vielfach auch von Membranen nicht mehr lebender Zellen aufgesogen (Stohmann). Meist sind die ätherischen Oele fertig gebildet vorhanden; doch entstehen sie in einigen Fällen auch erst bei der Spaltung von Glykosiden und ähnlichen Substanzen unter Einfluß von Wasser und einem Fermente.

Für die Gewinnung der ätherischen Oele folgt hieraus, daß man zuerst die Oele selbst oder ihre Muttersubstanzen bloßzulegen, dann wo nötig das Oel durch Gärungsvorgänge zu erzeugen und hierauf es aus den Pflanzenteilen abzuscheiden hat. Die erste Arbeit bei der Gewinnung des flüchtigen Oels ist somit in den meisten Fällen die Zerkleinerung des Pflanzenmaterials, bei welcher die Zellen geöffnet werden. Da ferner die Pflanzenteile, welche ätherisches Oel führen, auch noch andere fremde Bestandteile enthalten (Wasser, Eiweiß, Farbstoffe, Schleim, Harz u. s. w.), welche zum Teil mit in das Oel gelangen, so muß letzteres häufig noch einer Reinigung unterworfen werden.

Was den Gehalt verschiedener Pflanzen an ätherischem Oele anlangt, so ist derselbe außerordentlich verschieden, und zwar verschieden nach den Pflanzen wie verschieden nach dem Standort, dem Jahrgang, dem Pflanzenteil u. s. w. Am reichsten an flüchtigem Oele sind die Pflanzen aus den Familien der Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen. Die größte Ausbeute liefern von allen Pflanzenteilen in der Regel die Früchte, und diese wiederum im nicht völlig reifen Zustande. Bei Früchten wie Samen sind vorzugsweise die Schalen oder Häute ölreich. Am häufigsten ist das Oel in den Blättern anzutreffen, welche die beste Ausbeute geben, wenn man sie im frischgetrockneten Zustande verarbeitet. Die Blumen sind wesentlich ärmer an Oel, obwohl gerade sie oft einen besonders hervortetenden und starken Geruch besitzen. Hölzer, Rinden und Wurzeln sind ebenfalls ölarm, wie auch seltener ölführend; nur die Wurzeln enthalten häufiger ätherisches Oel, meist aber sehr wenig.

Die botanischen Verhältnisse der Pflanzen ätherischer Oele sind in diesem Buche in einem besonderen Anhange behandelt, auf den wir an dieser Stelle besonders verweisen und der eine ausführlichere Besprechung dieses Gegenstandes hier überflüssig macht. Viele auf die betreffende Pflanze bezügliche Bemerkungen finden sich auch bei der Beschreibung der einzelnen ätherischen Oele.

Dagegen muß hier noch einiges über den Anbau der Pflanzen ätherischer Oele und die darauf begründete Industrie gesagt werden, da sich hierzu an anderer Stelle des Buches keine Gelegenheit ergeben dürfte. Die ätherischen Oele sind von jeher als Wohlgerüche wie als Heilmittel vielfach angewendet worden, daher man auf wohlriechende Pflanzen

schon im Altertum sein Augenmerk gerichtet hielt. Namentlich im Orient und später bei Griechen und Römern benutzte man Pflanzen oder Pflanzenextrakte, welche Wohlgeruch oder Heilwirkung (wirkliche oder eingebildete) besaßen, in großem Umfange. Es war natürlich, daß man infolgedessen schon frühzeitig auf den Anbau der betreffenden Pflanzen eine gewisse Sorgfalt zuwendete. Auf solche Weise bildeten sich gewisse Mittelpunkte der Industrie ätherischer Oele oder wenigstens der Gewinnung hierzu nötiger Rohmaterialien heraus, welche zum Teil aus alten Zeiten bis in unsere Tage ihren Ruf und ihre Bedeutung erhalten haben. So liefert Ostindien die Grasöle, das Nelken- und Zimmtöl, China das Sternanis- und Patschuliöl, Bulgarien das türkische Rosenöl; von der Riviera und Südfrankreich stammen die Oele der Aurantiaceen; aus England kommt das feinste Pfefferminz- und Lavendelöl; das Kümmel- und Kalmusöl sind vorwiegend deutsche Produkte. Beschränken wir uns auf Europa, so sind als wichtige Orte für Erzeugung ätherischer Oele zu nennen: Grasse, Cannes und Nizza, sowie andere Orte in Frankreich und Italien, welche an dem Mittelländischen Meere gelegen sind; ferner Mitcham, Surrey und Hitchin in England, Kissanlik in Bulgarien, der Thüringerwald und der Nordabhang des Erzgebirges in Deutschland u. s. w. Im allgemeinen liefern die Blumen aus nördlicheren Gegenden feiner riechende ätherische Oele als diejenigen aus südlichen Klimaten, während nur südlichen Gegenden entstammende Früchte wohlriechende Oele ergeben. Indessen läßt sich über die Anbaubedingungen für Pflanzen ätherischer Oele bei der außerordentlichen Verschiedenheit dieser Pflanzen nichts allgemeines sagen.

Interessante Mitteilungen liegen über eine große Anzahl von Orten vor, die sich der Kultur von Pflanzen ätherischer Oele zugewendet haben. Man lese darüber unter Rosenöl, Pfefferminzöl, Oele der Aurantiaceen u. s. w. nach. Die folgenden Bemerkungen sollen ergänzen und vervollständigen, was in dieser Beziehung bei den einzelnen ätherischen Oelen gesagt wurde. — Bekannt ist die Bedeutung der **Blumenzucht und Parfümerzeugung in Südfrankreich**. Täglich werden aus Cannes Grasse, Nizza, dann auch Mentone und St. Raphael ungeheure Mengen von Blumen mit der Bahn nach Paris, Wien, Berlin, London, St. Petersburg u. s w. versendet. Namentlich seit die Olivenernte minder ergiebig, der Weinbau durch die Reblaus gefährdet ist, hat die Blumenzucht im großen um sich gegriffen. Cannes und Umgebung versenden jährlich für mehr als 1 Million Franks Blumen. Die Parfümerzeugung beschäftigt in Cannes 6 Fabriken mit 600 Arbeitern; die Blumenernte der Stadt und ihrer näheren Umgebung wird auf 450000 kg Orangenblüten, 40000 kg Rosen, 50000 kg Jasmin, 25000 kg Veilchen und 1000 kg Tuberosen geschätzt, woraus 80000 kg Pomaden, parfümierte Oele und ätherische Oele, sowie 300 kg Neroliöl gewonnen werden. Noch wichtiger als Cannes ist die provençalische Stadt Grasse, welche jährlich 80000 bis 100000 kg Lavendelöl, 40000 kg Thymianöl und 20000 bis 25000 kg Spiköl und Rosmarinöl liefert; ebenso 2000 kg Neroliöl, beträchtliche Mengen Rosenöl und eine ganze Reihe von Pomaden und Extraits (von Kassia, Jasmin, Narzisse, Reseda, Veilchen, Tuberose u. s. w.). Nach F. W. Warrick liegt Grasse deshalb so günstig, weil der Nordwind abgesperrt ist, dagegen die feuchten warmen Südwinde über das Mittelmeer frei heran können, der kalte Mistral aber nur selten auftritt. Das Städtchen baut sich mit seinen Gärten terrassenförmig auf und bietet in den verschiedenen Höhenlagen bis hinauf zu dem Gebirge die Möglichkeit der Anpflanzung verschiedenartiger Pflanzen, die der Parfümerieindustrie dienen. (Seifenfabrikant. 8. 1888. S. 426. — Chemik. Ztg. 8. 1884. S. 1294. — Seifen-Oelind. 1. 1890. S. 4). Auch **Messina** ist ein Hauptproduktionsplatz für ätherische Oele, und zwar fast ausschließlich für diejenigen der Aurantiaceen. Es werden dort nach einem Berichte über das Jahr 1881 jährlich etwa 240000 kg Essenzen ausgeführt, und zwar etwa 150000 kg Citronenöl, 60000 kg Bergamottöl und 30000 kg Orangenöl. Der Wert der Gesamtausfuhr beträgt bis zu 4,5 Millionen Mark. Es werden in Messina jährlich etwa

200 Millionen Citronen verarbeitet, was nur 57128 kg Citronenöl entsprechen würde; die weit größere Ausfuhr wird offenbar durch Fälschungen ermöglicht. Die Hauptausfuhr geht nach England, Amerika, Frankreich und Oesterreich; Deutschland und Frankreich beziehen hauptsächlich die feineren Oele (Chemik. Ztg. 7. 1883. S. 241). — Auf den außerordentlich großen Reichtum an wohlriechenden Pflanzen in Algier hat Millon bereits 1856 hingewiesen (Journ. Pharm. Chim. (3) 30. 1856. p. 281. 407); es werden dort die levantische Kassie, drei verschiedene Rosenarten, zwei Jasminsorten, die Pomeranze, Tuberose, der Heliotrop und Levkoje, die Narzisse und Nelke, Clematis, Thymian, Lavendel, Fenchel, Majoran, Anis, Wermut u. s. w. teils wild gefunden, teils kultiviert. Als Begründer der dortigen Industrie werden Mercerin und Simonnet genannt, die zuerst bei Cheragras für richtigeren Anbau der Blütenpflanzen Sorge trugen. Jetzt finden sich solche Pflanzungen auch bei Algier, Bona, Philippeville, Mostaganam, Boufarik u. s. w. Geranium, Kassie, Jasmin, Tuberose Pfefferminze, und vor allem auch die Citrusarten werden kultiviert; Thymian, Lavendel, Rosmarin, Majoran und Quendel wachsen wild. A. Chiris von Grasse besitzt eine große Anlage zu Boufarik, in welcher Orangeblüten, Pfefferminze, Geranium und Veilchen verarbeitet werden; seine Besitzungen erstrecken sich über 10000 a. Jährlich werden etwa 5 Millionen kg Geraniumkraut verarbeitet, was einem Ertrage von 6237 kg Geraniumöl entspricht. Das beste Geraniumöl stammt von der Destillerie der Trappisten von Staouëli, wo 1000 a mit Geranium bepflanzt sind; jede der drei jährlichen Ernten liefert 198 kg Oel. Der größte Teil der algerischen Oele wird nach Südfrankreich verschifft und von hier aus in den Handel gebracht. — In Deutschland ist der Hauptsitz der Erzeugung ätherischer Oele in Leipzig. Doch werden die zur Destillation benutzten Pflanzen und Pflanzenteile, soweit sie überhaupt auf deutschem Boden wachsen, nicht vorzugsweise in der Umgegend von Leipzig gepflanzt. Vielmehr sind Thüringen und das Erzgebirge die Gegenden, welche die sog. Arzneipflanzen liefern. Nach Tschirch wurde der Anbau solcher Arzneipflanzen in Deutschland durch Karl den Großen eingeführt; der Hauptsitz dieser Kultur ist heute Cölleda und Jenalöbnitz. Cölleda baut etwa 3168 a Pfefferminze, 1862 a Krauseminze, 3500 a Angelika, 6375 a Baldrian u. s. w. 1887 wurden dort für 43700 Mark Pfefferminze, 15800 Mark Krauseminze, 35000 Mark Baldrian und 27000 Mark Angelika verkauft. Bei Jenalöbnitz wird Calendula, Pfefferminze, Boretsch, Satureja u. s. w. angebaut. Die Kulturen verlangen sehr viel Sachkenntnis, Sorgfalt und Pflege; die richtige Erntezeit, die Methoden der Trocknung u. s. w. sind sehr wesentlich für die erzielbaren Einnahmen, wozu noch die verschiedenen Geschäftslagen kommen, so daß kein großer Gewinn erreicht wird. In der Umgebung von Leipzig baut man Fenchel und Rosen behufs Gewinnung des ätherischen Oels an; Hauptsitz der Kultur von Pflanzen ätherischer Oele in Sachsen ist aber Bockau im Erzgebirge, wo man teils auf Aeckern, teils in Gärten anbaut: Bärwurzel, Alant, Liebstöckel, Knoblauch, Angelika, Meisterwurz, Eberwurz, Geranium, Pimpinelle, Anis, Baldrian u. s. w. Die wohlbestellten und gepflegten, von Unkraut gereinigten und sorgfältig bewässerten Felder von Bockau haben trotz ihrer Meereshöhe von 500 bis 600 m einen reichen Anbau solcher Pflanzen; namentlich liefert Bockau jährlich 30000 bis 50000 kg Angelikawurzel (Süßmilch-Hörnia, das Erzgebirge).

Ist schon die Zucht der Pflanzen, welche ätherische Oele enthalten, schwierig, so gilt dies in noch höherem Grade vielleicht vom Einsammeln der Blüten, während man bei Blättern und Kräutern im ganzen weniger vorsichtig zu sein braucht. Die Tageszeit, zu welcher man die Blüten bricht muß richtig gewählt sein; die Entfaltung der Blüte muß am richtigen Punkte angelangt sein. So liefert nach Millon die Nelke ihr Parfüm nur dann in voller Schönheit, wenn man sie 2 bis 3 Stunden nach einem starken Sonnenschein sammelt, während man die Rose bei noch nicht voller Entfaltung noch vor Aufgang der Sonne pflücken muß. Meist müssen die Pflanzen, welche zur Gewinnung des Oeles bestimmt sind, im trockenen Zustande gesammelt werden. Wo es zulässig, empfiehlt sich auch das Trocknen der Pflanze selbst (etwa wie man Gras zu Heu trocknet), da alsdann der Gehalt an Oel für dasselbe Gewicht Rohmaterial natürlich größer ist. Hierüber ist in der Beschreibung der flüchtigen Oele alles nötige gesagt.

## Erste Abteilung.

# Die Gewinnung der flüchtigen Oele.

Vorbemerkung. Die Gewinnung der flüchtigen Oele aus den Pflanzen erfolgt im ganzen ziemlich gleichmäßig durch Destillation der Pflanzenteile mit Wasser oder Wasserdampf. Man benutzt hierbei also die Eigenschaft der ätherischen Oele, obschon dieselben erst weit über 100° sieden, dennoch mit Wasserdampf sich zu verflüchtigen. In vielen Fällen ist es notwendig, die pflanzlichen Stoffe, welche zur Oelgewinnung durch Destillation dienen sollen, erst zu zerkleinern; mitunter müssen sie auch angefeuchtet, ja behufs Einleitung einer Gärung erst eingeteigt werden. Auch ist es manchmal nötig oder wünschenswert, dem Pflanzenmaterial erst anderweite Bestandteile, zumeist fette Oele oder Fette, zu entziehen, ehe man zur Gewinnung des flüchtigen Oeles vorschreitet. — Neben der Destillation kommen noch zwei andere Gewinnungsarten in Frage, nämlich die Pressung, welche man nur für solche Rohstoffe anwenden kann, welche sehr reich an ätherischem Oele sind (Aurantiaceen), und die Extraktion, d. h. ein Verfahren, bei welchem man das ätherische Oel mit Hilfe eines flüchtigen Lösungsmittels den Pflanzenteilen entzieht, hierauf aber das Lösungsmittel aus der Lösung durch Verdampfung entfernt. Auch die Extraktion kommt nur selten zur Gewinnung der flüchtigen Oele, häufiger dagegen zur Bestimmung des Gehaltes von Pflanzenteilen an Oel in Anwendung. — Aus dem Gesagten ergibt sich ohne weiteres die auf den folgenden Blättern innegehaltene Einteilung des Stoffes: Vorbereitungsarbeiten, Destillation, Pressung, Extraktion. Hieran wird sich ein Kapitel über die Reinigung der ätherischen Oele anzuschließen haben, da sehr häufig das Rohöl noch nicht den für den Verkauf nötigen Reinheitsgrad besitzt. Endlich ist anhangsweise derjenigen weiteren Methode zu gedenken, welche ebenfalls die Gewinnung von ätherischem Oel aus den Pflanzen zur Absicht haben, bei denen aber nicht reines Oel, sondern vielmehr Oellösungen, parfümierte Fette u. s. w. gewonnen werden. Diese Methoden sind: Deplacierung, Maceration und Absorption. Sie werden hauptsächlich in der Parfümeriefabrikation angewendet.

## Erstes Kapitel.

# Vorbereitende Arbeiten.

Aufbewahrung und Untersuchung der Rohstoffe. Die für die Gewinnung der ätherischen Oele bestimmten Rohstoffe des Pflanzenreiches sind: Samen, Körner, Kräuter, Wurzeln, Stiele, holzige Stengel, Holz, Blüten, Früchte u. s. w. Viele von diesen Pflanzenteilen dürfen überhaupt nicht aufbewahrt werden, sondern müssen sofort zur Verarbeitung kommen. Dies gilt namentlich von den empfindlicheren Blüten, wie Orangenblüten, Rosen u. s. w., welche zu bestimmter Tageszeit (vor oder nach Sonnenaufgang) gepflückt und dann möglichst sogleich destilliert werden müssen. Wollte man derartige Stoffe in Haufen aufbewahren, so würden sehr schnell gärungsartige Vorgänge zur Geltung gelangen, welche schnell das Parfüm zerstören. Bis zu einem gewissen Grade kann man das Parfüm mancher solcher Pflanzenteile erhalten, wenn man sie unter Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßregeln trocknet und dann aufbewahrt, oder wenn man sie im frischen Zustande einsalzt und dann in möglichst luftdicht schließenden Behältern (Fässern) versendet. Immer aber scheinen die frischen Blüten dieser Gattung das feinere Oel zu liefern. Andere Pflanzen und Pflanzenteile kann man zwar trocknen; sie liefern aber nur im frisch getrockneten Zustande wirklich gutes ätherisches Oel, so z. B. Pfefferminze. An sich ist das Trocknen insofern vorteilhaft, als hierbei der Wassergehalt herabgemindert und somit der Oelgehalt und Oelertrag der Pflanze vergrößert wird. Endlich gibt es eine recht große Anzahl von ätherischem Oele, welche auch aus getrockneten und längere Zeit aufbewahrten Pflanzenteilen noch in tadelloser Beschaffenheit erhalten werden können; es gilt dies insbesondere für viele Rohstoffe, welche außereuropäischen Ländern entstammen, aber aus denen man erst bei uns das flüchtige Oel gewinnt. Es ist also durchaus nötig, den besonderen Charakter jedes Rohstoffes zu kennen oder zu erforschen, da keine allgemeine Regel für alle Pflanzen ätherischer Oele mit Bezug auf ihre Aufbewahrungsfähigkeit existiert.

Daß in dieser Hinsicht die ätherischen Oele sich verschieden verhalten liegt erstens in der verschiedenen Art, in welcher sie in den Pflanzen enthalten sind; zweitens an ihrer verschiedenen Oxydationsfähigkeit und drittens an ihrer verschiedenen Flüchtigkeit. Sind z. B. die Oele in luftdichtschließenden Zellen vorhanden und besitzen sie außerdem etwa noch große Luftbeständigkeit und geringe Flüchtigkeit, so wird man die betreffenden Pflanzen ohne Schädigung des Oeles trocknen und lange aufbewahren können. Bis zu einem gewissen Grade wird auch noch der Gehalt der Pflanze an ätherischem Oel ins Gewicht fallen, insofern eine Verflüchtigung des Oeles zu minder bedenklichen Verlusten führen wird, wenn die betreffende Pflanze an sich sehr ölreich ist.

Um bei unbekannten Rohstoffen sich über diese Punkte Aufklärung zu verschaffen oder bei bekannten Rohstoffen deren Güte, d. h. ihren Gehalt an Oel und die Beschaffenheit des letzteren zu ermitteln, ist mitunter eine

Untersuchung des Rohstoffes notwendig. Zunächst gibt dem Kundigen schon das äußere Aussehen der betreffenden Droge Anhaltspunkte; weiter aber ist die probeweise Gewinnung des Oeles angezeigt, welche man in kleineren Apparaten entweder durch Destillation oder durch Extraktion ausführt; endlich schließt sich eine physikalische und chemische Prüfung des erhaltenen ätherischen Oeles an. Letztere würde auf Grund der in der zweiten Abteilung gegebenen Thatsachen durchzuführen sein; über die richtige Beschaffenheit des Rohstoffes in äußerlicher Beziehung geben praktisch erworbene Kenntnisse, zum Teil Rohstofflehren, Warenlexika u. dgl. m., sowie die in der dritten Abteilung dieses Buches zusammengestellten Beschreibungen der ätherischen Oele Aufschluß. Es bleibt also hier nur zu besprechen, wie man Versuchsdestillationen oder Versuchsextraktionen ausführt. Zur Versuchsdestillation eignen sich kleinere Destillierapparate, wie solche im Kapitel von der Gewinnung der flüchtigen Oele durch Destillation mehrfach beschrieben worden sind. Doch kann man auch einfache gläserne Laboratoriumsapparate benutzen.

Eine geeignete derartige Einrichtung ist in **Fig. 1, Taf. I,** skizziert. Die Retorte A, welche 5 bis 10 l Fassungsraum besitzt, ist in ein Wasserbad B eingesetzt (z. B. in einen eisernen Kochtopf, der so weit mit Wasser gefüllt wird, daß er beim Erhitzen bis zum Sieden nicht überkocht) und mit dem zerkleinerten Pflanzenmaterial beschickt. Der Tubus C der Retorte ist durch Stopfen mit Trichterrohr D verschlossen. Der Retortenhals E geht in den Vorstoß F über und dieser ist mit dem Kühlrohre des Liebigschen Kühlers G verbunden (Wasserzulauf in den Mantel bei a, Wasserablauf bei b). Das Kühlrohr trägt unten den abwärtsgebogenen Vorstoß H, welcher über einer sog. Florentiner Flasche I (siehe später) ausmündet. Ist der ganze Apparat in solcher Weise zusammengesetzt, so gießt man durch D Wasser auf die Pflanzen, bis dieselben davon bedeckt sind, läßt durch a kaltes Wasser in den Kühler eintreten und heizt das Wasserbad B mit Gas, Spiritus oder dem Feuer eines Ofens bis zum Sieden des Wassers an. Das Wasser des Bades muß entsprechend der Verdunstung erneuert werden, wobei man sich hüten muß, kaltes Wasser an die heiße Retorte zu spritzen, da letztere hierbei leicht springen kann. Statt im Wasserbade zu erwärmen kann man auch an Stelle des Trichterrohres ein einfaches Glasrohr bis an den Boden der Retorte führen und durch dieses nach Beschickung der Retorte mit den Pflanzen Wasserdampf zuleiten, den man in einem kleinen Dampfkessel (z. B. einer Kochflasche) erzeugt. Man wählt im letzteren Falle am besten die in **Fig. 2, Taf. I,** gezeigte Einrichtung, bei welcher A die Retorte, C den Tubus, D das gläserne Dampfzuleitungsrohr und B die zur Dampferzeugung dienende und mit Wasserzuflußtrichter E versehene Kochflasche bedeutet. Letztere wird durch direktes Feuer geheizt und ist praktisch durch ein metallenes, dem Springen weniger ausgesetztes Gefäß zu ersetzen. Die übrige Einrichtung des Apparates bleibt dieselbe wie in **Fig. 1.**

Es kann vorkommen, daß man zu einer Destillation des ätherischen Oeles im luftverdünnten Raume gezwungen ist, vielleicht auch direkt zur Gewinnung des Oeles im Vakuum. Dies wird dann nötig sein, wenn das Oel sehr leicht oxydierbar oder sehr schwer oder nicht unzersetzt flüchtig ist bei gewöhnlichem Luftdruck.

Für solche Fälle sind eine ganze Reihe von Laboratoriumsapparaten ersonnen worden, unter denen sich der folgende durch Einfachheit und Brauchbarkeit auszeichnet (**Fig. 3, Taf. I**). Er ist von S. B. Newbury angegeben worden (Chemik. Ztg. 12. 1888. Rep. S. 277). A ist das eigentliche Destillationsgefäß mit unten spitz ausgezogenem Zutropfstrichter B und Thermometer T. Das Dampfableitungsrohr S ist bei a in das Kühlrohr des Liebigschen Kühlers K eingeschoben und durch übergelegten starken Kautschukschlauch gedichtet. Das Kühlrohr ist am anderen Ende nach unten gebogen und luftdicht in den Tropftrichter C eingesetzt, welcher auf der Vorlage D sitzt. Letztere steht durch E mit einer Luftpumpe in Verbindung. Man bringt die zu destillierenden Substanzen nach A, setzt den Apparat zusammen und evakuiert.

Hierauf wird der Kühler in Gang gebracht und die Destillation begonnen, wobei man, um Stoßen zu vermeiden, den Hahn an B so weit öffnet, daß ganz langsam Luftblase auf Luftblase unter der Flüssigkeit in A austritt. Der Apparat ist auch geeignet zur Ausführung fraktionierter Destillationen im Vakuum. Soll nämlich ein Anteil gesondert aufgefangen werden, so schließt man nachdem derselbe übergegangen und das Feuer unter A beseitigt ist, den Hahn an B, dann den Hahn an C und wechselt nunmehr die Vorlage D gegen eine andere gleiche aus. So bleibt in A und K die Luftverdünnung erhalten. Die neue Vorlage wird zuerst luftleer gemacht, worauf man C ganz und B ein wenig öffnet und die Destillation wieder beginnt. Bei fraktionierter Destillation recht wohl verwendbar ist auch die von H. Gautier angegebene und in **Fig. 4, Taf. I,** gezeigte Einrichtung (Bull. Soc. Chim. (3) 2. 1889. p. 675), bei welcher b das untere Ende des Kühlrohrs und a die Leitung zur Luftpumpe bedeutet. Beide Rohre sind mit Hilfe eines Stopfens luftdicht in dem Glasteile A befestigt, welcher luftdicht in B eingeschliffen ist, aber durch gute Einfettung mit einem konsistenten Fette (etwa Kakaobutter) in B leicht beweglich erhalten wird. Der Teil B läuft in drei (oder mehr) Arme DEF aus, die unten bei def mit luftdicht angesetzten Vorlagen versehen sind. Man evakuiert von a aus den ganzen Apparat und stellt dann z. B. C über F, so daß bei beginnender Destillation die erste Fraktion in den bei f befestigten Kolben gelangt. Soll eine neue Fraktion aufgefangen werden, so dreht man B so um A, daß C über E zu stehen kommt und das Destillat in die an e befestigte Vorlage fließt u. s. w.

Bei der Destillation im Vakuum ist eine Luftpumpe nötig. Da eine solche auch sonst in Laboratorien von Fabriken ätherischer Oele Verwendung findet, so sei auf einfache derartige Einrichtungen hingewiesen. Man benutzt allgemein sog. Wasserstrahlpumpen, d. h. Apparate, bei denen ein Wasserstrahl aus feiner Oeffnung mit einer gewissen Geschwindigkeit austritt und die Luft aus dem umgebenden Gefäße und den hiermit in Verbindung stehenden anderweiten Apparaten entreißt. Sollte keine Wasserleitung vorhanden sein oder dieselbe nicht genügenden Wasserdruck besitzen, so muß man ein 3 bis 4 m über dem Arbeitstisch stehendes Gefäß mit Wasser füllen und von ihm aus die Luftpumpe speisen.

Ganz wirksam ist z. B. schon die in **Fig. 5, Taf. I,** wiedergegebene Einrichtung, welche man sich leicht selbst herstellen kann. Das Wasser strömt durch Rohr a (lichte Weite etwa 5 mm) ein und durch die untere Verengung b dieses Rohres nach dem Abfallrohr c (Weite 6 mm) des Glaskörpers d (Weite 25 mm). Da hierbei das Abfallrohr sich mit Wasser füllt und fortwährend ein Strahl mit Kraft nachfließt, so wird die Luft aus d mit dem Wasser durch c fortgerissen, so daß von e her (Weite 3 bis 4 mm) fortwährend neue Luft nachgesaugt wird. An e hängt man also den zu evakuierenden Apparat mit Hilfe eines starkwandigen Gummischlauches an. Die beste Wirkung ermittelt man durch Auf- und Abschieben von a, welche Röhre also im Stopfen f beweglich sein muß. Vollkommener ist natürlich die Wasserstrahlluftpumpe von Gebr. Körting in Hannover, die in den **Fig. 6, Taf. I.** wiedergegeben ist. Das Wasser fließt durch E ein und gelangt in das besonders vorteilhaft gestaltete Abfallrohr S, über dessen unteres Ende man einen Gummischlauch schiebt, der unter Wasser ausmündet. Indem das Wasser von E nach S stürzt, reißt es von L aus Luft nach, so daß man an L den Apparat befestigt, in welchem Luftverdünnung hergestellt werden soll. Gleichzeitig führt ein zweiter kurzer Kanal K rechts ab nach einem Vakuummeter V, welches die Luftverdünnung in Kubikzentimeter Quecksilber abzulesen gestattet.

Zur Versuchsextraktion verwendet man Versuchsextraktoren, welche entweder gänzlich für Arbeit im kleinen bestimmt sind oder immerhin größere Mengen von Rohmaterial zu verarbeiten gestatten. Die Arbeit mit kleinen Mengen auszuführen ist insofern nicht vorteilhaft, als der Gehalt der Pflanzen an ätherischen Oelen ein ziemlich niedrigerer ist (0,0003 bis 18 Prozent, jedoch meist 1 bis 5 Prozent). Doch sei hier der bekannte Soxhletsche

**Extraktionsapparat** in der Vereinfachung geschildert, welche ihm O. **Knöfler** gegeben hat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 1889, S. 671).

In den unten geschlossenen Cylinder B (**Fig. 7, Taf. I**) kommt das zu extrahierende Rohmaterial, so daß es um den Heber H herum lagert, der unten an B angeschmolzen und natürlich beiderseits offen ist. Der längere Schenkel ragt in das untere verjüngte Ende von A hinein. Das Gefäß A ist mit dem unteren verjüngten Ende luftdicht auf den Kolben C aufgesetzt und trägt oben den stehenden Kühler K. Damit sich B nicht an A anlegt und so dessen untere Oeffnung verschließt, sind am inneren Umfange von A kleine Glasansätze g angebracht. Man bringt zunächst unter die Oeffnung des kürzeren Schenkels von H etwas reine Watte, um so spätere Verstopfung dieser Röhre zu verhüten, füllt das Pflanzenmaterial in B ein und gibt in C das Extraktionsmittel, am besten Aether, worauf man den Apparat zusammensetzt, wie die Zeichnung zeigt. Man heizt nunmehr C an bis der Aether ins Sieden kommt. Die Dämpfe desselben steigen zwischen A und B auf, werden im Kühler K verdichtet und fließen auf die in B befindlichen Pflanzenteile. Hier sammelt sich Aether auf, bis er das obere Ende von H erreicht hat, worauf sich der Heber H mit Aether füllt und sofort alle Flüssigkeit aus B nach C zurückfließen läßt. In C verdunstet der Aether von neuem, so daß sich das Spiel fortwährend wiederholt. Daß der Aether in B einige Zeit über den Pflanzen stehen bleibt, ist sehr günstig für völlige Durchdringung und Extraktion derselben. Ist schließlich die Arbeit beendet, so beseitigt man AB und bringt C an einen gewöhnlichen geneigten Kühler, destilliert den Aether ab und hat dann das gewonnene flüchtige Oel in C. —

Besser ist es indessen, größere Mengen von Rohmaterial auch schon bei Vorversuchen zu verarbeiten. Man kann sich dabei der beiden schon im ersten Teile dieses Werkes beschriebenen Versuchsextraktionsapparates bedienen, nämlich des von H. **Hirzel** konstruierten, wie des Apparates der Firma **Wegelin und Hübner** in Halle a. S.

Da letzterer verhältnismäßig einfacher in seiner Einrichtung ist, sei er an dieser Stelle in seiner Einrichtung und Wirkungsweise geschildert (vergl. **Fig. 8, Taf. I**). Das Kochgefäß A ist, wenn nicht anders gewünscht wird, mit Paraffin gefüllt. Wenn der Apparat in Betrieb genommen werden soll, hat man das Gefäß B durch Lösen der drei Klemmschrauben m abzunehmen. In dem Gefäß A befinden sich zwei Einsätze, von denen der kleinere D zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz und der größere E zur Aufnahme des Lösungsmittels dienen. In letzterem sammelt sich auch am Schluß der Operation der Extrakt an und kann leicht aus dem Apparat entfernt werden. Das kleinere Einsatzgefäß erhält an seinem unteren Boden ein Filtertuch, welches eventuell noch mit einem Blatt Filtrierpapier bedeckt werden kann. In dieses Gefäß wird die zu extrahierende Masse gethan und zwar kann dasselbe bis zu einer Höhe von 1 cm vom obern Rande gefüllt werden. An Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Benzin 2c.) genügen für gewöhnlich 200 bis 250 g, welche in das größere Einsatzgefäß gegossen werden. Hierauf wird das Gefäß B wieder aufgesetzt und die drei Klemmschrauben angezogen. An die Röhrchen a und b werden nun Gummischläuche gesteckt und kaltes Wasser in das Gefäß B gelassen. Dasselbe tritt durch a ein und läuft durch b ab. Während der Extraktionsperiode ist der Hahn c geschlossen zu halten (Hahngriff rechtwinkelig zum Rohr zu stellen). Durch eine Spiritus- oder Gaslampe wird nun der Apparat A erwärmt, wobei die gewünschte Temperatur am Thermometer h abzulesen und durch Regulierung der Flamme genau einzuhalten ist. Der Gang der Extraktion ist folgender: Das Lösungsmittel, welches sich in dem vorerwähnten größeren Einsatzgefäß befindet, verdampft, kommt in dem Gefäß B mit den kalten Wandungen desselben in Berührung, kondensiert sich und tropft als Flüssigkeit auf die zu extrahierende Masse in D, löst darin alle löslichen Substanzen auf und tropft auf den Boden E, um hier unter Zurücklassung der aufgelösten Substanz aufs neue zu verdampfen und so fort. Die Extraktionsperiode dauert gewöhnlich 1 bis 1½ Stunde, je nach Beschaffenheit des zu extrahierenden Materials, worauf zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels geschritten wird. Zu diesem Zweck wird der Hahn c geöffnet (Hahngriff in der Richtung des Rohres gestellt), das kalte Wasser im Gefäß B wird abgelassen und dafür kochendes Wasser in dasselbe gegossen. Die Gummischläuche werden von a und b genommen und an d und e gesteckt und zwar so, daß bei d das kalte Wasser ein- und bei e austritt. Bei g

wird ein passendes Glasgefäß, welches nicht mit geliefert wird, zur Aufnahme des Destillates vorgelegt. Die vorstehende Manipulation kann vorgenommen werden, ohne die Temperatur im Gefäß A zu erniedrigen. Das Abdestillieren geht dann in richtiger Weise vor sich und wird in der Vorlage bei g ziemlich das sämtliche Lösemittel wieder gewonnnen. Das Abdestillieren des Lösungsmittels dauert gewöhnlich 2 bis 2½ Stunden. Vor Oeffnung des Apparates läßt man denselben etwas abkühlen, hebt dann das Gefäß B durch Lösen der drei Klemmschrauben ab und hat nun in dem kleineren Einsatzgefäß die Rückstände und in dem größeren die extrahierte Masse, welche sich bequem aus dem Apparat entfernen lassen. Der Apparat wird mit einem Inhalte des Extraktors A von 700 ccm bis 10 cdm geliefert (Nr. 1 bis 7) und kostet mit Kühler C, jedoch ohne Thermometer und Heizlampe 210 bis 450 Mark. Die Maße des Füllungsraums im Extraktor A betragen 95 mm Durchmesser und 110 mm Höhe bis 250 mm Durchmesser und 220 mm Höhe.

Zerkleinerung der Rohstoffe. Die Zerkleinerung des pflanzlichen Rohmaterials für Gewinnung der ätherischen Oele hat den Zweck, das flüchtige Oel möglichst bloßzulegen, so daß es mit dem Wasser, dem Wasserdampf oder dem Extraktionsmittel recht innig in Berührung kommt, von großer Oberfläche verdampft oder weggelöst wird. Für die Pressung würde eine vorhergehende Zerkleinerung nötig sein, um die Oelzellen bloßzulegen und eine gleichmäßige Fortpflanzung des Druckes durch die ganze Masse, damit aber ein leichtes und vollständiges Abfließen des ätherischen Oeles zu ermöglichen. — Die Zerkleinerungsmaschinen, deren man sich bedient, müssen je nach der Natur und Beschaffenheit des Rohstoffes sehr verschieden gewählt werden. Für Samen und Körner benutzt man Quetschwalzen. Holzige Stengel, Stiele, Gewürznelken u. s. w. werden auf sog. Bochardusmühlen zermahlen, Kräuter und Wurzeln auf Häckselladen zerschnitten. Holz raspelt man mit Maschinenraspeln zu Spänen u. s. w. (Stohmann). Es kann hier nicht eine vollständige Beschreibung aller zur Zerkleinerung der Rohstoffe für Gewinnung flüchtiger Oele dienenden Maschinen gegeben werden; doch sollen die wichtigsten davon Erwähnung finden, wobei die allgemeinen Anforderungen zur Sprache gelangen werden, welche man an solche Maschinen zu stellen hat.

Ueber das Walzwerk (die Quetschwalzen) ist im ersten Bande dieses Werkes ausführlich abgehandelt worden (siehe dort S. 28 bis 31). Die zur Zerkleinerung von Samen und Körnern für Gewinnung von flüchtigem Oel zu benutzenden Maschinen unterscheiden sich in nichts von denen, die bei der Fabrikation fetter Oele angewendet werden. Nur genügt die Zerkleinerung der Körner durch Walzwerke für die Gewinnung von flüchtigem Oele, während bei Darstellung des fetten Oeles noch weitere Zerkleinerung auf dem Kollergange zu folgen hat. Die Einrichtung eines Walzwerkes ist im ganzen einfach; unsere **Fig. 9** und **10, Taf. I,** geben ein solches wieder in der Bauart der Maschinenfabrik von M. Ehrhardt in Wolfenbüttel.

Durch einen Trichter A gelangen die Samen zwischen die beiden Walzen B C der Maschinen, die aus Stein oder Eisen, gewöhnlich aus letzterem (Hartguß), gearbeitet und glatt poliert oder (seltener) geriffelt sind. Die Walzen haben nicht ganz gleichen Durchmesser und haben verschiedene Umfangsgeschwindigkeit, was ein besonders gutes Vermahlen bewirkt; denn hierdurch wird einerseits Druck, andrerseits Reibung erzeugt. Während die Walze C festgelagert ist, besitzt die linke Walze B ein verstellbares Lager, nämlich einen Schlitten D, welcher mittels der Schraube E in einem Schlitze F hin und her bewegt werden kann. Der Andruck durch die Schraube ist elastisch. Durch diese Einrichtungen wird erreicht, daß man erstens den Abstand der Walzen nach der Korngröße regeln kann, und daß zweitens etwa zwischen die Walzen gelangende Fremdkörper von großer Härte eine Verschiebung der beweglichen Walze von der festgelagerten weg bewirken können, wodurch

eine Beschädigung der Walzen vermieden wird. Der zerquetschte Samen wird durch einen Abstreicher von der unteren Seite der einen Walze (der feststehenden) in ein untergestelltes Gefäß geworfen. Im Trichter befindet sich eine Speisewalze, welche von der oberhalb der Walzen außen angebrachten Riemenscheibe G bewegt wird. Den Hauptantrieb erhält die Maschine von der Riemenscheibe H aus, an deren Achse die feste Walze, an der vorderen Seite aber die kleine Riemenscheibe sitzt, von der aus der Speisewalze mit Riemenscheibe G der Antrieb gegeben wird. Endlich tragen beide Walzen an der Vorderseite ihrer Achsen ineinander eingreifende Zahnräder I und K. Die Walzen haben 300 und 400 mm Durchmesser bei 280 mm Länge. Die große Riemenscheibe besitzt 580 mm Durchmesser und 110 mm Breite; sie macht 100 Touren. Die ganze Maschine besitzt 1100 mm Länge und 1000 mm Breite und vermag etwa 200 kg Samen in der Stunde zu zerquetschen. Die Walzwerke werden auf der Balkenlage des Gebäudes oder auf einem freistehenden, etwa 1,5 m hohen Gerüst aus Holz oder Eisen montiert.

Kräuter und Wurzeln pflegt man mit dem Stampfmesser oder Kräuterhack und Schneidemaschinen zu zerkleinern, worunter die Häckselschneidemaschinen zu rechnen sind. Das Stampfmesser (siehe **Fig. 11, Taf. I**) besteht aus drei oder mehr parallel und senkrecht gestellten, scharf geschliffenen Messern, welche mittels Schrauben und Muttern an einer Metallplatte befestigt sind. Letztere sitzt an einer vertikalen schmiedeeisernen Röhre, welche man zur Erhöhung des Gewichtes mit Blei ausgegossen oder mit Sand gefüllt hat. Die zu zerkleinernden Kräuter oder Wurzeln befinden sich in einem Kasten und werden hierin durch Fallenlassen des Stampfmessers zerkleinert. Statt dieses sehr einfachen Instrumentes läßt sich auch die in **Fig. 12, Taf. I**, wiedergegebene Kräuterschneidemaschine benutzen, bei welcher die aus einem Mundstück austretenden Kräuter durch ein guillotineartig sich abwärts bewegendes Messer in bestimmter Länge zerschnitten werden.

Die Kräuter werden in den Trog A eingefüllt und durch eine Zuführungswalze D nach dem vorn unten liegenden Mundstück B geführt. Ein besonderer verstellbarer Mechanismus regelt die Länge, um welche das Pflanzenmaterial aus der Oeffnung vorgeschoben wird und bewegt durch eine Kurbelwelle E das in einer Führung gehende Schneidemesser C herunter. Nach dem Schnitte geht das Messer wieder in die Höhe; eine neue Länge von Pflanzenmaterial tritt vor, und die Funktion des Messers beginnt von neuem.

Vollkommener noch sind die Häckselschneidemaschinen, welche man auch zur Zerkleinerung von Kräutern, Stengeln u. s. w. benutzen kann. Man unterscheidet Maschinen mit Messern am Schwungrad (System Lester) und Trommelhäckselmaschinen (System Salmon).

Die Maschinen des ersten Systems sind die beliebteren. An den Speichen eines Schwungrades sind zwei in logarithmischer Spirale gekrümmte Messer angeordnet, so daß sie dicht vor dem Mundstück des Einfülltrogs vorbeistreichen, wenn das Rad in Umdrehung versetzt wird. Ein Walzenpaar, zuweilen auch ein Stempel, pressen das im Trog befindliche Pflanzenmaterial zusammen und schieben es infolge einer besonderen Einrichtung nach jedem Schnitt um die gewünschte Länge vor. Durch das Verhältnis zwischen Walzenumdrehung und Umdrehung des Schwungrades wird die Länge des Abschnittes geregelt. — Bei den Maschinen des zweiten Systems befindet sich vor dem Mundstück eine cylindrische Trommel, an deren Umfang spiralisch gekrümmte Messer angebracht sind. Diese streichen an dem Mundstück vorbei und schneiden die Pflanzen in Stücke.

Mit den genannten Maschinen lassen sich auch Wurzeln verarbeiten; doch bedient man sich hierzu meist besonderer Wurzelschneidemaschinen, welche im ganzen den Rübenschnitzelmaschinen ähnlich in ihrer Einrichtung

sind und aus mit Messern besetzten rotierenden Trommeln bestehen, gegen welche die Wurzeln angepreßt werden. Die Messer wirken also hobelähnlich.

Auch die Zerkleinerung von Holz geschieht mit einem, dem zuletzt beschriebenen im Prinzipe nicht unähnlichen Apparate, nämlich mit der Raspelmaschine. Dieselbe besitzt einen mit geriffelten Messern besetzten Stahlkegel, der etwa 300 Umdrehungen in der Minute macht und gegen den das Holz angedrückt wird. Es geht hierbei in fein gekräuselte Späne über.

Für Stengel, Stiele, Nelken, Körner u. s. w. kommen noch einige andere Zerkleinerungsapparate in Verwendung, nämlich die Kugelmühle, der Kollergang, die Bogardusmühle u. s. w. Was zunächst die Kugelmühle anlangt, so besteht dieselbe in der Hauptsache aus einem Hohlkörper (einer Trommel), die in rasche Umdrehung versetzt werden kann und in welchen man das zu zerkleinernde Material und mehrere Eisenkugeln bringt. Durch die Reibung, welche zwischen der Beschickung der Trommel stattfindet, wird eine Zerkleinerung des Pflanzenmaterials bis zum Pulver herbeigeführt.

Die **Fig. 13 und 14, Taf. II**, geben eine solche Kugelmühle wieder, wie sie das bekannte Grusonwerk in Magdeburg-Buckau liefert. (Patente von Gebr. Sachsenberg u. W. Brückner, 795 v. 22. IX, 1877 u. von Grusonwerk. 47477 v. 31. VII, 1888.) Eine vertikale Trommel A ist an einer horizontalen Achse B befestigt, welche durch Zahnradübersetzung CD von einer Welle mit Riemenscheibe E aus in Umdrehung versetzt wird. Die Trommel ist von einem Mantel l umgeben, der unten in den Trichter f ausläuft. Durch den Trichter a erfolgt die Zuführung des Rohmaterials in die Mitte der Trommel, wobei Zuflußregulierung durch einen besonderen Apparat stattfindet. Die Nabenspeichen haben die Form von zwei breiten Schraubenflügeln (**Fig. 14 bei a, Taf. II**) und führen bei der Umdrehung der Trommel das Mahlgut in das Innere der Mühle, während herausspringende Kugeln stets wieder zurückgeworfen werden, wenn sie in den Schraubengang geraten sind. Durch die Oeffnungen e entladet sich das Mahlgut fortwährend in den Mantel der Trommel und wird hier durch ein Trommelsieb c gesiebt. Das durchfallende gelangt durch Oeffnungen in d nach dem Trichter f. Das Sieb c hat mit der Trommel die Drehungsachse gemeinsam. Die Siebgröbe gelangt bei jeder Umdrehung der Trommel von oben her durch schaufelförmige Leitungen g wieder in das Innere der Trommel zurück. Der Trommelmantel besteht aus rostartigen Eisenstäben, welche in einer Nut durch Keile festgehalten werden. Bei einem Durchmesser der Trommel von 1,4 m und Kugeln vom Durchmesser 4,5 bis 11,3 cm im Gesamtgewicht von 10 bis 20 Ctr. soll das Zahnrad 16 bis 18 Umdrehungen in der Minute machen. Bei einem mit Wermut angestellten Versuche wurden mit Kugelmühle Nr. 4 35 kg in einer Stunde zerkleinert, wenn ein Siebgewebe Nr. 20 angewendet wurde, d. h. ein solches, welches 20 Maschen auf das englische Zoll besitzt. Diese Leistung ist mit Rücksicht auf die Zähigkeit des Wermuts sehr beachtlich; sprödere Stoffe werden aber in noch viel größeren Massen zerkleinert, z. B. unter sonst gleichen Verhältnissen 1200 kg Chamotte.

Bei den Kollergängen wird das Material auf eine steinerne oder metallene Bodenplatte aufgeschüttet, auf welcher sich zwei durch eine Horizontalachse verbundene vertikale Mühlsteine, die sog. Läufer um den Mittelpunkt der Bodenplatte (in ungleichem Abstande) bewegen. Die Läufer drehen sich aber gleichzeitig um ihre Horizontalachse, so daß das aufgeschüttete Material nicht bloß gequetscht und gepreßt, sondern infolge der gleichzeitig rollenden und schleifenden Bewegung der Läufer auch zerrissen und zerrieben wird. Ein Rühr- und Abstreichwerk dient zum fortwährenden Befördern des aufgeschütteten Materials unter die Läufer und zum Entfernen der angeklebten Massen von den Läufern. (Näheres hierüber siehe Band I, S. 31 bis 34.) — Von den Pulverisiermühlen sei zunächst der von Schmeja angegeben gedacht, deren arbeitende Teile aus zwei senkrecht stehenden ringförmigen Scheiben AB bestehen.

Aus den sich zugekehrten Flächen dieser Scheiben erheben sich in konzentrischen Kreisen Zahnreihen von dreieckigem Querschnitt (vergl **Fig. 15** und **16**, **Taf. II**), die ineinander greifen. Die eine Platte A bleibt unbeweglich stehen, während die andere B rasch rotiert; das zu zerkleinernde Material wird in der Mitte der Scheiben durch einen unten umgebogenen Trichter C zugeführt und nach dem Umfange hingeschleudert. Nach der Mitte zu sind die Scheiben vertieft, so daß ihre Flächen einen flachen Halbkegel bilden, was das Einführen des Materials erleichtert, gleichzeitig aber bedingt, daß die inneren Zähne höher und stärker sind, als die äußeren, so daß sie als Vorbrecher dienen können. Eine Stellvorrichtung D ermöglicht es, die beiden Scheiben in größeren oder geringeren Abstand voneinander zu bringen. Die Zähne schneiden nach beiden Seiten; ist die eine Seite stumpf geworden, so läßt man die Scheiben im umgekehrten Sinne rotieren, wodurch sich die stumpfen Kanten infolge der Abnutzung der Zähne wieder schärfen (Mierzinski, Riechstoffe). —

Endlich sei der Bogardusmühle gedacht, welche als älterer Vorläufer der eben beschriebenen Pulverisiermühle gelten darf und die in **Fig. 17**, **Taf. II**, in ihrem Hauptteil, den beiden horizontalen exzentrischen Mahlscheiben, gezeigt ist (nach Rühlmann, Allgem. Maschinenlehre II, S. 282).

Die Vertikalwelle A trägt die obere Mahlscheibe B, zu welcher die untere Mahlscheibe C exzentrisch gestellt ist. C läuft frei auf dem Kugelzapfen D und hat keine eigene Bewegung, wird vielmehr von der bewegten oberen Scheibe vermöge des Widerstandes mitgenommen, den das zwischen die Scheiben eingeführte Pflanzenmaterial hervorruft. Die Scheiben sind gleich groß, und zwar haben sie 31,4 cm Durchmesser und 2,6 cm Exzentrizität (Abstand der geometrischen Kreismittel). Die untere Scheibe ist mit Hilfe einer Schraube höher und tiefer zu stellen. Das Pflanzenmaterial, hauptsächlich Samen und Körner, wird durch einen seitlichen Trichter bei E eingeschüttet. Die beiden Scheiben sind von einem Blechgefäß mit verschließender Ringplatte umgeben. Die obere Scheibe ist mit Bolzen a und Vorsteckerstiften b an der Platte c befestigt, welch letztere mit dem Halse E aus einem Stück gegossen wird. Die untere Mahlplatte ist auf der Platte d befestigt, welche mit dem Kugelzapfen D ein Ganzes bildet.

Gewinnung des fetten Oeles. In einigen Fällen kann man zur Gewinnung des ätherischen Oeles erst vorschreiten, wenn man zuvor das fette Oel entfernt hat. Dies geschieht durch kaltes Pressen. Von der Gewinnung der fetten Oele handelt der ganze erste Band dieses Werkes, so daß wir auf diesen verweisen müssen, zumal die Fälle, wo erst fettes Oel zu beseitigen ist, ehe man ätherisches gewinnen kann, selten sind (z. B. bittere Mandeln). Daß man kalt pressen muß, sei hier noch besonders betont, da beim Warmpressen zwar der Ertrag der fetten Oele wächst, dieses aber, wie das flüchtige Oel, in ihrer Güte verschlechtert werden. Auch ist direkter Verlust an ätherischem Oel beim Warmpressen nicht ausgeschlossen. — Der Preßkuchen, welchen man nach dem Abfließen des Oeles in der Presse zurück behält, muß zerkleinert und gesiebt werden, ehe man ihn weiter auf ätherisches Oel verarbeitet. Zum Zerkleinern benutzt man am besten einen Kollergang, zum Absieben ein Schüttelsieb (Rüttelsieb). Dasselbe besteht aus einem etwa um 5° geneigt aufgehängten mit Rahmen versehenem Siebe, auf welches pulverige Material aufgeschüttet wird. Ein Exzenter gibt dem Siebe eine rüttelnde Bewegung, indem dasselbe mit Hilfe einer Exzenterstange das Sieb 100 bis 200 mal in der Minute nur wenig nach links oder rechts verschiebt. Das Sieb ist aufgehängt oder an Federn befestigt. Im letzteren Falle erleidet das Sieb auch einen schwachen Stoß, was eine geringe Aufwerfung des Materials bewirkt. Dieselbe ist für gutes Absieben sehr förderlich.

Warum muß das fette Oel beseitigt werden, ehe man das flüchtige gewinnen kann? Abgesehen davon, daß für manche Art der Arbeit (Pressung,

Extraktion) man ein Gemisch des fetten und flüchtigen Oeles erhalten würde, ist auch das fette Oel ein wertvolles pflanzliches Produkt, welches möglichst rein und gut gewonnen werden muß. Bei der Destillation würde es aber jedenfalls geschädigt werden. Andrerseits würden manche vorbereitenden Arbeiten, namentlich Gärungsvorgänge, bei Gegenwart von fettem Oel sehr erschwert. Endlich würde auch die Abscheidung des flüchtigen Oels bei der Destillation langsamer und unvollkommener vor sich gehen, da fettes Oel bekanntlich ätherisches Oel sehr hartnäckig festhält.

Behandlung von Pflanzen, welche das ätherische Oel nicht fertig gebildet enthalten. Einige flüchtige Oele sind in den Pflanzen, bezw. bestimmten Pflanzenteilen, nicht fertig gebildet enthalten und müssen also erst entwickelt werden, ehe man sie gewinnen kann. Es sind dies besonders das Täschelkraut-, Senf-, Spiräa-, Bittermandel- und Kirschlorbeeröl. Davon sind das Senf- und Bittermandelöl die wichtigeren. Ihre Mutterpflanzen enthalten ein Glykosid und ein Ferment.

Unter Ferment versteht man einen Gärungserreger und unterscheidet geformte Fermente (z. B. Hefe) und ungeformte Fermente (z. B. Kasein, ein Eiweißkörper aus Milch). Erstere sind lebendige, entwickelungsfähige Pflanzenstoffe, letztere organische Verbindung ohne Wachstums- oder Lebensfähigkeit. In unserem Falle kommen nur ungeformte Fermente in Frage, z. B. Myrosin im Senf, Emulsin in den Mandeln. Glykoside nennt man solche Substanzen, welche durch Gärung in Traubenzucker (Glykose, von Griechisch glykys, süß) und irgend einen anderen Körper zerlegt werden, z. B. in unserem Falle in Traubenzucker und ätherisches Oel. Solche Glykoside sind das myronsaure Kalium im schwarzen Senf, das Sinalbin im weißen Senf, das Salicin in der Spiräe, das Amygdalin in den bitteren Mandeln u. s. w. In Gärung werden diese Glykoside versetzt, wenn die für alle Gärungen geltenden allgemeinen Bedingungen erfüllt sind, nämlich Gegenwart von Wasser und einem geeigneten Fermente, Innehaltung einer günstigen Temperatur, Abwesenheit von gärungswidrigen Stoffen u. s. w. Die Gärung selbst ist nichts weiter als der Zerfall einer höher konstituierten organischen Verbindung in mehrere unter sich verschiedene niedrigere Verbindungen unter dem Einflusse eines Ferments, streng genommen jedoch unter Abwesenheit eines chemischen Reagenses; häufig treten dabei Gasentwickelungen auf. Eine richtige Gärung ist also beispielsweise die sog. geistige Gärung, bei welcher Traubenzucker durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird ($C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$), während man die sog. Essiggärung richtiger als eine Oxydation des Alkohols zu Essigsäure bezeichnen würde ($C_2H_6O + 2O = H_2O + C_2H_4O_2$). —

Soll nun also ein ätherisches Oel durch Gärung erzeugt werden, so hat man die zerkleinerte Pflanzensubstanz mit einer genügenden Menge von lauwarmem Wasser einzuteigen und das nötige Ferment hinzuzufügen, worauf man das Gemisch bei mäßiger Wärme genügend lange (12 bis 24 Stunden) stehen läßt. Man nimmt diese Arbeit entweder in besonderen Gefäßen oder auch gleich in der Destillierblase vor. Ist die Gärung zu Ende geführt, so destilliert man das entbundene ätherische Oel mit Wasserdämpfen ab.

## Zweites Kapitel.

# Die Gewinnung der flüchtigen Oele durch Destillation.

### 1. Einleitung.

Die flüchtigen Oele sieden bei Temperaturen, welche beträchtlich über 100°, dem Siedepunkte des reinen Wassers unter 760 mm Barometerstand, liegen; aber sie haben, wie viele andere anorganische und organische Verbindungen die Eigenschaft, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Allerdings geht diese Verflüchtigung nicht augenblicklich vor sich, sondern nimmt eine geraume Zeit in Anspruch, welche noch weiter dadurch verlängert wird, daß das flüchtige Oel oft den zerkleinerten Pflanzen oder Pflanzenteilen nicht einfach beigemischt, sondern noch mechanisch durch Zellwandungen, Pflanzenfaser u. s. w. eingeschlossen ist. Durch genügende vorbereitende Zerkleinerung der Pflanzen wird allerdings ein Teil des Oeles wenigstens insoweit frei gemacht, als dasselbe nicht mehr fest umhüllt ist; vielmehr sind die Hüllen zum Teil zerrissen, ohne daß aber deshalb das flüchtige Oel zu größeren Tropfen oder Flüssigkeitsmassen zusammenfließt. Auch gelingt diese Sprengung der Hüllen durch Zerkleinerung nur teilweise; für den Rest muß erst die durch Erwärmung herbeigeführte Ausdehnung des Oeles ein Platzen der Drüsen und Zellen veranlassen. Ist so endlich alles Oel frei geworden, so bedarf es noch einer fortgesetzten langen Einwirkung des Wasserdampfes bei völliger Durchdringung der Pflanzen, um nach und nach alles ätherische Oel mit überzureißen.

Aus diesen Gründen ist einleuchtend, daß man bei der Destillation der Pflanzenteile, welche flüchtiges Oel enthalten, das abgedampfte Wasser in gemessenen Zwischenräumen ergänzen muß. Will man mit möglichst beschränkten Wassermengen arbeiten, so sorgt man dafür, daß das kondensierte Wasser aus der Vorlage des Destillationsapparates immer wieder in die Destillierblase zurückgegeben wird, allenfalls unter Erneuerung des Pflanzenmateriales. Es wird diese Art der Arbeit eine Notwendigkeit, wo es sich um die Gewinnung solcher ätherischer Oele handelt, die sehr kostbar sind oder eine bemerkbare Löslichkeit im Wasser zeigen; denn nur auf solche Weise kann man bedeutenden Verlusten vorbeugen, welche durch Auflösung oder Beimischung von Oel im verdichteten Wasser verursacht werden würden. Man nennt diese Arbeitsweise Destillation mit Kohobieren (unter Kohobation). — Weiter ist aber auch begreiflich, daß man die Dauer der Destillation dadurch verkürzen kann, daß man für innige Durchdringung der Pflanzen mit dem Dampfe sorgt, und daß man die Temperatur des Dampfes erhöht. In letzterem Falle ist freilich darauf Rücksicht zu nehmen, ob das zu gewinnende Oel höhere Temperaturen ohne ungünstige Veränderung (z. B. seines Geruches) verträgt. Durch Destillation mit Wasser oder Wasserdampf gewonnenes Oel zeigt häufig den sog. Retortengeruch, der durch Anwendung einer zu hohen Destillationstemperatur bedingt sein kann. Er

kann jedoch auch noch eine andere Ursache haben, nämlich bei Destillation mit Wasser über direktem Feuer infolge des Anbrennens von Pflanzenteilen oder ausgezogenen Pflanzenstoffen entstanden sein. Setzen sich die völlig durchweichten Pflanzenteile an den direkt von der Feuerung berührten Flächen der Retorte an, so werden sie leicht höher erhitzt, als die Umgebung und erfahren dann Zersetzungen, welche als trockene Destillation bezeichnet werden müssen. Dasselbe gilt für vom Wasser ausgezogene nicht flüchtige Pflanzenstoffe, welche beim Sinken des Wasserstandes sich an den Wänden der Blase als Verdampfungsrückstand ansetzen und hier unter Umständen „anbrennen", d. h. zersetzt werden. Die Produkte der trockenen Destillation besitzen einen unangenehmen brenzligen Geruch, und da sie flüchtig sind, teilt sich dieser Geruch auch dem übergegangenen Oele mit.

Die Einrichtung eines Destillierapparates ist in ihren Hauptteilen stets dieselbe; sie setzt sich zusammen aus Retorte (Blase), Kühler und Vorlage. Die Retorte besteht aus dem Bauche oder der eigentlichen Blase, dem Helm und dem an letzteren sich anschließenden abwärts geneigten Halse. Sie wird in zwei bis drei luftdicht verbundenen Teilen aus Metall hergestellt, und zwar wählt man in der Regel Kupfer, nur für sehr große Retorten neuerdings auch Eisen. Die kupfernen Retorten sind häufig innen verzinnt, um sie chemischen Einwirkungen weniger zugänglich zu machen. Ueberhaupt ist eine Veränderung der ätherischen Oele durch Berührung mit den erhitzten Wandflächen der metallenen Retorten nicht ausgeschlossen, insbesondere bei schwefelhaltigen flüchtigen Oelen zweifellos beobachtet worden. Aus diesem Grunde würden sich hölzerne Destillierapparate mehr empfehlen, die man selbstredend nur mit Dampf heizen könnte; sie sind allerdings ziemlich schwierig dicht zu machen. In der That finden sie namentlich bei Völkern mit nicht oder nicht besonders hoch entwickelter Industrie, wie auch da, wo örtliche Verhältnisse die Verwendung metallener Retorten ungeeignet erscheinen lassen, oft in recht eigentümlicher und ursprünglicher Einrichtung Verwendung (vgl. z. B. Sternanisöl, Wintergrünöl u. s. w.). Endlich wäre Thon und Glas als vorzüglich geeignetes Material für Konstruktion von Destillationsapparaten zu nennen, wenn nicht ihre leichte Zerbrechlichkeit und die Schwierigkeit der Montage sie von der Verwendung zu großindustriellen Zwecken ausschlössen. — An den Hals der Retorte schließt sich luftdicht, aber abnehmbar der Kühler (Kondensator, Verdichter) an. Derselbe kann sehr verschieden eingerichtet sein, wie die Folge zeigen wird; am häufigsten verwendet indessen sind die Schlangenkühler und die Röhrenkühler. Bei ersterem liegt ein gewundenes oder zickzackförmig gestaltetes Metallrohr in einem Kühlfasse, in welches von unten kaltes Wasser eintritt, während oben das erwärmte Wasser abfließt. Beim Röhrenkühler treten die Dämpfe in einen Cylinder ein, in welchen ein zusammenhängendes Rohrsystem eingelagert ist; entweder durchstreichen nun die Dämpfe diese Röhren, während der Cylinder fortgesetzt mit kaltem Wasser gespeist wird, oder das Wasser fließt durch das Rohrsystem, während die Dämpfe in den Cylinder gelangen und hier verdichtet werden. Die Verdichtung der Dämpfe im Kühler beruht auf folgenden physikalischen Thatsachen. Um einen festen Körper flüssig, einen flüssigen Körper dampfförmig zu machen, ist Wärme nötig; diese Wärme nimmt der flüssig oder dampfförmig gewordene Körper auf (latente Wärme, gebundene Wärme). Wollen wir alsdann den Dampf wieder flüssig, die Flüssigkeit wieder fest haben, so müssen wir die gebundene

Wärme entziehen, was durch Abkühlung geschieht. Der Dampf heizt also in unserem Falle, indem er seine gebundene Wärme frei werden läßt, das Kühlwasser, welches sich sonach erwärmen muß, während der Dampf wieder flüssig wird. Die Wärmemenge, welche eine Flüssigkeit zur Verdampfung braucht, ist um so geringer, je niedriger der auf ihr lastende Druck (Luftdruck) ist; man wird im luftleeren Raume (Druck = 0) also bei viel niedrigerer Temperatur destillieren können, als im lufterfüllten, worauf die später zu erwähnende Destillation im Vakuum beruht. — Das Material, aus welchem die Kühlrohre gefertigt werden, ist Kupfer oder Eisen, gewöhnlich innen verzinntes Kupfer. Die Kühlschlange wird in der Regel in ein hölzernes Faß gelagert, in welches von unten her das Wasser eingelassen wird, während es oben über oder durch ein seitliches Rohr abfließt. Die Röhrenkühler sind in der Regel ganz aus Eisen gefertigt, wie man natürlich auch bei Schlangenrohren gußeiserne Kühlfässer benutzen kann. — Die Vorlage bei den für Gewinnung flüchtiger Oele bestimmten Destillierapparaten besteht in der Regel aus einer sog. Florentiner Flasche, d. h. einem in Glas oder Metall gearbeiteten Gefäße, welches von einem bestimmten Füllungsgrade an ununterbrochenes Abfließen des Wassers gestattet, während sich das ätherische Oel in ihm ansammelt. Es ist selbstverständlich, daß man sich bei der Einrichtung dieser Vorlage danach richten muß, ob das zu gewinnende flüchtige Oel schwerer oder leichter als Wasser ist. Im ersteren Falle muß das Kondenswasser von oben, im letzterer von unten aus zum Abflusse gelangen.

Bezüglich der Beschickung der Retorten bestehen ebenfalls nicht unbeträchtliche Unterschiede. Die älteste und einfachste Methode ist die, Pflanzen und Wasser in die Blase zu bringen und miteinander zu kochen. Hierbei ist aber die Gefahr des Anbrennens der Pflanzen bei direkter Feuerung eine sehr große; man muß also wenigstens mit Dampf heizen. Eine zweite Art der Beschickung ist die, auf dem Boden der Retorte einen zweiten mehrteiligen Siebboden aufzustellen, auf welchen die Pflanzenteile zu liegen kommen, oder einen gelochten Korb mit den Pflanzen gefüllt einzuhängen, oder endlich den Helm besonders zu gestalten und mit dem Pflanzenmaterial zu füllen; im letzteren Falle würde dann die eigentliche Blase nur als Dampfkessel dienen und der durch die Pflanzenteile streichende Dampf das flüchtige Oel mit sich reißen. Bei den verschiedenen Ausführungsweisen der zweiten Methode wird allerdings ein Anbrennen der Pflanzen selbst bei direkter Feuerung vermieden werden; aber in den kältesten Teilen der Retorte wird sich Wasserdampf verdichten, das Wasser durch die Pflanzen zurückfließen und so nicht flüchtige, aber wasserlösliche Stoffe der Pflanzen in die Blase überführen, wo sie dann bei Verdampfung des Wassers zur Ausscheidung gelangen und schließlich anbrennen können. Das beste bleibt sonach immer, mit Wasserdämpfen zu destillieren, welche die ganze Retorte so hoch zu erhitzen vermögen, daß in ihr keinerlei Verdichtung stattfindet. Man füllt die Pflanzen auf einen Siebboden der Retorte auf und läßt durch einen Brausering, welcher unter diesem Siebboden liegt, den Wasserdampf frei einströmen, wobei nur dafür zu sorgen ist, daß sich der Dampf nicht besondere Wege durch die Pflanzenmassen bahnt, sondern vielmehr dieselben stets gleichmäßig durchströmt. Thut er dies nicht, so würde einerseits eine ungleichmäßige Erschöpfung der Pflanzen, andrerseits eine ungleichmäßige Erhitzung derselben und damit eine stellenweise Wasserdampfverdichtung herbeigeführt

werden, was wiederum den Ertrag an ätherischem Oel verschlechtern würde. Die Verwendung von direktem überhitztem Dampf ist bei der Empfindlichkeit der ätherischen Oele gegen Hitze nur ausnahmsweise möglich, kommt dagegen zur Heizung der Blase vor; die Destillation im Vakuum wird hauptsächlich zur Rektifikation der flüchtigen Oele angewendet.

Was die Größe der Destillierapparate anlangt, so richtet sich dieselbe natürlich ganz nach denjenigen Mengen an Pflanzenmaterial, welche auf einmal in die Blase kommen sollen, wie nach der Schnelligkeit der Destillation. Bei starker Beschickung muß die Retorte verhältnismäßig groß sein; bei sehr schneller Destillation muß die Kühlfläche vergrößert oder wenigstens die Temperatur des Kühlwassers niedrig gehalten werden. Letzteres darf überhaupt nicht mehr als 70 bis 80° C. beim Abfluß zeigen. Die Größe der Retorten ist nicht ganz beliebig zu vermehren; insbesondere sind zu hohe Retorten aus Metall nachteilig, weil in ihnen sich erstens das eingefüllte Pflanzenmaterial sehr dicht zusammensetzt und dem Durchgange des Dampfes Schwierigkeiten bereitet, und weil zweitens das flüchtige Oel mit größeren erhitzten Metallflächen in Berührung kommt, was seiner Güte nachteilig ist. Minder bedenklich ist eine Vergrößerung der Retorten in die Breite; auch könnte man wenigstens die zu dichte Lagerung der Pflanzen bei hohen Retorten dadurch vermeiden, daß man mehrere Siebböden übereinander anordnete und so die einzelne Pflanzenschicht niedriger gestaltete. Die größten Retorten der bekannten Fabrik ätherischer Oele von Schimmel und Comp. in Leipzig, welche in Eisen konstruiert sind, vermögen 2500 kg Kümmel auf einmal zur Destillation zu bringen.

Wir können die Destillationsapparate einteilen in:

1. Destillationsapparate mit Heizung der Retorte durch direktes Feuer.
2. Destillationsapparate für Destillation durch direkten Dampf.
3. Destillationsapparate für Destillation im luftleeren Raume.

Im folgenden soll diese Einteilung im großen und ganzen zu Grunde gelegt werden, wenn sie auch nicht streng durchzuführen ist. Gleichzeitig werden aber eine Reihe von Hilfsapparaten und Einrichtungen zu besprechen sein, die sich bei den meisten Destillationsapparaten anbringen lassen, ohne daß bei jedem einzelnen darauf hingewiesen werden soll.

## 2. Destillationsapparate mit Heizung der Retorte durch direktes Feuer.

Eine ältere einfachste Einrichtung dieser Art ist in **Fig. 18, Taf. II,** wiedergegeben (nach Mierzinski, Riechstoffe); sie eignet sich im allgemeinen mehr zur Gewinnung von ätherischem Oel im kleinen, wie sie früher üblich war, als unökonomisch jetzt jedoch fast völlig aufgegeben ist. Immerhin läßt sich die Einrichtung eines Destillationsapparates gerade an dieser Konstruktion recht gut erläutern. Die Destillierblase A ist aus innen verzinntem Kupferblech angefertigt und in einen Ofen eingelagert. t ist die Thüre der Feuerung, g die des Aschenfalls. Die Blase besitzt am oberen Rande einen Bord, mit welchem sie auf dem Mauerwerk des Ofens aufsitzt, und bei o eine luftdicht verschließbare Oeffnung, welche zum Einfüllen des Wassers, auch wohl zur Einführung eines Dampfrohres benutzt wird. B ist ein zinnerner Helm, welcher mittels eines breiten

Randes dicht an den Bord der Blase angeschlossen ist. Mit dem Helm aus einem Stück gefertigt ist der Schnabel oder Hals D der Retorte, an welchen sich das Zinnrohr S anschließt. Dieses liegt in einem aus innen verzinntem Eisen- oder Kupferblech verfertigten Kühlfasse E, welches durch das bis zum Boden des Fasses reichende Rohr h c mit kaltem Wasser gespeist wird. Das erwärmte Wasser fließt von oben her durch Rohr c ab, während Hahn d zur völligen Entleerung des Kühlfasses benutzt wird. Das Kühlrohr S ist im Zickzack geführt und durch Ueberwurfsschraube an den Hals der Retorte befestigt. Die lichte Weite des Kühlrohres verjüngt sich, dem abnehmenden Drucke entsprechend, nach dem unteren Ende zu, vor welches die Florentiner Flasche K vorgelegt ist, in der Abbildung für Oel leichter als Wasser bestimmt. Das Kühlrohr ragt bei jeder Umbiegung mit kurzem Stutzen, der durch Stopfen verschlossen ist, aus dem Mantel des Kühlfasses heraus, welche Einrichtung den Vorteil leichter Reinigung des Rohres bietet, aber auch den Nachteil hat, daß die mehrfache Dichtung des Rohres in der Wandung schwer wasserundurchlässig zu erhalten ist. Nach der ältesten Methode erfolgt die Beschickung der Blase in der Weise, daß man bei abgenommenem Helme die Pflanzen in die Blase gibt und mit Wasser übergießt. Soll die Temperatur des siedenden Wassers erhöht werden, was bei schwerflüchtigen Oelen sich empfiehlt, so löst man in dem Wasser Kochsalz auf. Die Temperatur des Wasserdampfes erfährt hierdurch selbverständlich keine Aenderung. Alsdann setzt man den Helm auf und verbindet ihn mit dem Kühler, beginnt mit der Kühlung und feuert endlich an. Die Destillation beginnt nach einiger Zeit; die verdichteten Flüssigkeiten gelangen nach der Florentiner Flasche K und scheiden sich hierin nach dem spezifischen Gewichte, d. h. das leichtere ätherische Oel (den Fall unserer Abbildung angenommen) schwimmt obenauf. Hat das Wasser in der Vorlage die genügende Höhe erreicht, so fließt es durch das vom Boden der Flasche abgehende, aufwärts, dann seitlich gekrümmte Rohr ab, während sich die Flasche mehr und mehr mit flüchtigem Oele füllt. In der Regel ordnet man mehrere solche Flaschen terrassenartig untereinander an, so daß das Wasser der ersten Florentiner Flasche in eine zweite solche Vorlage abfließt u. s. w. Der Zweck dieser Vorsichtsmaßregel ist, etwa in der ersten Flasche nicht völlig abgeschiedenes Oel in der zweiten oder dritten Flasche zur Scheidung zu bringen. Im Laufe der Destillation sinkt der Wasserstand in der Retorte, was man an dem Wasserstandsglase r erkennt. Vom Boden der Blase führt nämlich ein kupfernes Rohr f mit Hahn durch das Mauerwerk nach außen und ist hier mit dem senkrechten Glasrohre r verbunden. Oben schließt sich an r wiederum das Kupferrohr n mit Hahn an, welches durch das Mauerwerk in die Blase führt und hier kurz unter dem oberen Rande des Retortenbauches ausmündet. Dies ist notwendig, damit nicht etwa durch höheren Druck in der Blase die Flüssigkeitssäule in r weiter gehoben wird, als dem Wasserstande entspricht. Das Glasrohr r ist durch eine nicht ganz umschließende Blechhülle vor dem Bruche geschützt; hinter dem in der Blechhülle befindlichen Schlitz ist eine auf weißem Grunde scharf gezeichnete Skala, an welcher man den Wasserstand abliest. Ist derselbe bis zu einem gewissen, erfahrungsmäßig festgestellten Grade gesunken, so muß durch o Wasser nachgefüllt werden, welches natürlich nicht kalt sein darf, wenn nicht eine Unterbrechung der Destillation eintreten soll. Will man Kohobieren, so gießt man das Wasser aus der letzten Florentiner Flasche nach. Die Destillation ist

als beendet anzusehen, wenn aus der letzten Vorlage geruchloses Wasser abfließt.

Bei dieser Art der Destillation tritt aus schon angeführten Gründen leicht ein Anbrennen der Pflanzen oder des Pflanzenextraktes ein. Um wenigstens das direkte Anbrennen von Pflanzenteilen zu vermeiden, kann man Siebböden (auch Drahtnetze) einlegen oder Siebkörbe (Kräutercylinder) einhängen. Der Siebboden (Fig. 19, Taf. II) ist aus Zinn oder verzinntem Kupfer in zwei Hälften hergestellt, damit man ihn bequem einstellen kann. Er ruht auf Füßen, so daß er die aufgeschütteten Pflanzen in einem bestimmten Abstande vom Boden hält und so ein Anbrennen derselben erschwert. Da aber die Feuerzüge um die Blase herumgehen, ist ein solches doch nicht unmöglich gemacht, weshalb man häufig einen kupfernen oder zinnernen Kräutercylinder oder Siebtopf F (Fig. 20, Taf. II) einhängt. Derselbe ist in Fig. als punktierte Linie in der Blase eingezeichnet. Er wird in die Blase eingehängt, berührt weder Boden noch Wandung derselben und greift genau mit seinem oberen Rande in die kupferne Blase ein. Der Helm schließt Einsatz wie Blase dicht ab. In den Kräutercylinder kommen die der Destillation zu unterwerfenden Pflanzen; in die Blase wird die nötige Wassermenge eingefüllt. Bei dieser Einrichtung ist ein direktes Anbrennen der Pflanzen ganz unmöglich; wohl aber kann der wässerige, nicht flüchtige Pflanzenauszug, welcher in die Blase gelangt, namentlich am oberen Rande der Flüssigkeit, anbrennen. Deshalb ist schließlich das beste, den Destillierapparat mit Dampf zu heizen. Zu solchem Zwecke werden die zerkleinerten Pflanzen in der Regel zuerst gehörig mit Wasser durchnetzt, dann in den Siebtopf gefüllt und mit diesem in die Blase gehängt. Hierauf wird der ganze Apparat geschlossen und mit dem Kühler verbunden, durch o jedoch nicht Wasser eingefüllt, sondern vielmehr ein zinnernes Rohr für direkte Dampfzuleitung bis unter den Boden des Kräutercylinders geführt. Hier verbindet man das Rohr entweder mit einer gelochten Dampfschlange oder mit einer nach oben siebartig durchlöcherten Brause. Beide Einrichtungen bezwecken, den Dampf in guter Verteilung unter dem Einsatz ausströmen zu lassen. Da nun der Helm genau auf den Umfang des Siebtopfes aufsetzt, so sind die eingeleiteten Wasserdämpfe gezwungen, ihren Weg durch die im Einsatz enthaltenen Pflanzen zu nehmen. Sie sättigen sich hierbei mit den flüchtigen Oelen und führen dieselben durch Helm und Hals der Retorte nach dem Kühler ab. Hierbei spielt sich die Destillation schneller ab; die flüchtigen Oele bleiben kürzere Zeit mit Dampf in Berührung, weil der nachströmende Dampf den vorher eingetretenen schnell aus der Blase in den Kühler treibt, und die Regelung der Temperatur ist leicht durch verschiedene Spannung des Dampfes zu erzielen. Freilich wächst auch die Menge des zu verdichtenden Dampfes, daher erstens die Kühler vollkommener eingerichtet sein müssen, und zweitens der Verlust an ätherischem Oel durch Lösung im Wasser ein größerer sein würde, wenn man nicht kohobieren wollte. Es ist klar, daß um so mehr Wasserdampf erzeugt oder zugeleitet werden muß, je schwerer flüchtig das zu gewinnende ätherische Oel ist.

Bemerkt sei schon an dieser Stelle, daß man sich zur Gewinnung des im Wasser gelösten Oeles zweier Methoden bedient: erstens der wiederholten Destillation, bei welcher das Oel mit den ersten Anteilen des Wassers übergeht, zweitens des eigentlichen Kohobierens, bei welchem man das Wasser zur erneuten Destillation frischer Pflanzen benutzt und es somit

mit ätherischem Oele sättigt, in welchem Falle es also die Fähigkeit verliert, noch Oel aufzunehmen. Im letzteren Falle muß das betreffende wässerige Destillat entweder für sich verkäuflich sein, oder nochmals nach der ersten Methode behandelt werden.

Es ist nicht gebräuchlich, mit dem ausführlich geschilderten alten Destillionsapparate zur Zeit noch im großen zu arbeiten. Aber die Grundzüge eines jeden neueren Destillierapparates sind dieselben geblieben. In **Fig. 21, Taf. II,** ist ein solcher neuerer Destillationsapparat für direkte Feuerung von V. Hänig und Comp. in Dresden wiedergegeben.

Der Apparat ist mit oder ohne Kräutercylinder zu verwenden; im letzteren Falle wird der Einsatz zwischen Blase und Kühler bei E eingeschaltet, was also gegenüber der älteren Einrichtung eine Verbesserung ist. Die Zeichnung ist leicht verständlich. Die kupferne Blase D ist über der Feuerung A eingemauert und wird von den Feuerzügen B in der unteren Hälfte umgeben. Ueber dem oberen Ende dieser Züge befindet sich bei RR die Linie des tiefsten Wasserstandes. Vom Boden der Blase aus geht des Ablaßrohr C mit dem Hahn P nach außen; in dieses Rohr ist das untere Verbindungsrohr zum Wasserstandsanzeiger F eingesetzt, während das obere Rohr kurz unter dem Ansatz des Helmes abgeht. Soll eine Niveauablesung stattfinden, so wird zuerst der obere, dann der untere Hahn Q geöffnet, worauf sich F unter dem in der Blase selbst herrschenden Druck füllt. Der Trichter G mit Hahnenrohr dient zum Ein und Nachfüllen von Wasser in die Blase. Der bauchige Teil E des Helmes dient zur Aufnahme der Pflanzenteile, falls man dieselben nicht direkt mit dem Wasser in die Blase geben will. Er ist zu diesem Zwecke abnehmbar eingerichtet und muß nach unten durch eine Siebeinlage geschlossen werden, damit die Pflanzen nicht in den Retortenbauch fallen. Endlich hat E ein Luftventil O, welches sich bei Niederdruck in der Blase von selbst öffnet, aber auch behufs Druckausgleichung vom Arbeiter geöffnet werden kann (z. B. beim Ablassen durch CP). An E schließt sich der Retortenhals H an, welcher dicht mit der Kühlschlange I verbunden ist. Letztere liegt in dem von L aus gespeisten Kühlfasse N, aus dem oben bei M das erwärmte Wasser abfließt. Das verdichtete Destillat gelangt unten in der Richtung von K nach der Vorlage. — Fast dieselbe Einrichtung zeigt auch die in **Fig. 22, Taf. II,** wiedergegebene Destillierblase von C. Heckmann in Berlin (Bezeichnung wie bei **Fig. 21**), nur daß hier der Helm ein Handloch O besitzt, um so die Beschickung desselben zu erleichtern. Statt diesen Helm direkt mit Pflanzenmaterial zu füllen oder einen Kräutertopf einzuhängen, kann man auch einen Beutel aus dampfdurchlässigem Stoffe anbringen. Besonders vorteilhaft bei den zuletzt erwähnten beiden Destillierapparaten ist, daß die Dichtung des Helmes auf der Blase durch einen metallenen Konus geschieht, ohne daß hierbei die Verwendung von Kitt oder Dichtungsmaterial nötig wäre.

Wenn man die beiden letztgenannten Apparate betrachtet, so leuchtet ein, daß es sich hier um eine Dampfdestillation handelt, bei welcher die eigentliche Blase auf den Dampfkessel aufgesetzt ist. Denn die Blase dieser Retorten dient nur zur Dampferzeugung, während der Helm die Pflanzen aufnimmt, die nur mit Dampf in Berührung kommen. Aber gleichwertig mit der Dampfdestillation ist diese Einrichtung doch nicht, denn auch hier fließt der wässerige Pflanzenauszug in den Retortenbauch und kann also hier beim Sinken des Wasserstandes zum Anbrennen der Verdunstungsrückstände Ursache werden.

Allerdings kann man manche Nachteile der direkten Feuerung vermeiden, wenn man die Retorte in ein Wasserbad einsetzt und nur das letztere über direktes Feuer bringt. Aber hierbei lassen sich nur schwierig die genügenden Temperaturen erzeugen. Werden dieselben erreicht, so ist die Gefahr des sog. Anbrennens, wie leicht verständlich, noch nicht vermieden, denn der Zersetzung organischer Verdunstungsrückstände in der Blase steht auch dann noch kein Hindernis entgegen.

Statt der Heizung durch direktes Feuer oder durch Einstellen in ein geheiztes Wasserbad könnte endlich die Destillation mit Heizung der Retorte durch Außendampf angewendet werden. Aus den schon mehrfach erwähnten Gründen würde indessen auch hier keine Beseitigung des Uebelstandes, daß Abdampfungsrückstände Zersetzung erleiden, herbeigeführt werden. Sonach steht fest, daß jede Art der direkten Heizung, sei es durch Feuer, durch Wasserbäder oder durch Außendampf an dem gleichen Fehler leidet; es ist aber nicht zu verkennen, daß die größte Gefahr bei der Heizung mit direktem Feuer vorliegt, daher die Methoden der Außenheizung durch Dampf oder der direkten Heizung durch Feuer bei Beschickung des Helms oder auch bloßem Einhängen eines Korbes mit den Pflanzen vorzuziehen sind.

### 3. Destillationsapparate für Destillation mit direktem Dampf.

Wie schon erwähnt, sieden die flüchtigen Oele höher als Wasser, gehen aber mit Wasserdämpfen über. Sonach hat die Berührung der Pflanzenteile mit dem siedenden Wasser nur insofern Vorzüge als hierdurch eine innige Durchtränkung der Pflanzen und Dampfbildung innerhalb der ölführenden Pflanzenteile stattfindet. Dagegen wird die Dampfmenge, welche mit den Oeltröpfchen in Berührung kommt, eine verhältnismäßig geringe, die Verflüchtigung daher eine langsame sein; das Oel bleibt lange mit heißem Wasser in Berührung, was seiner Güte schadet; die Rückstände der Destillation werden durch die Massen kochenden Wassers auch aller löslichen, nicht flüchtigen Stoffe beraubt und daher für viele Zwecke wertloser. Anders steht es bei Verflüchtigung der ätherischen Oele in strömendem Dampfe. Sofern man hierbei — was möglich ist — nur vor stärkerer Verdichtung des eintretenden Dampfes innerhalb der kälteren Pflanzen sich hütet, wird die Berührung des Oeles mit heißem Wasser fast gänzlich ausgeschlossen, dagegen in kurzer Zeit die zur Verflüchtigung des Oeles nötige Dampfmenge in Wirksamkeit getreten sein. Eine eigentliche Extraktion der Pflanzen durch heißes Wasser findet nicht statt, daher die Rückstände der Dampfdestillation unter Umständen höheren Wert besitzen. Die Arbeit läßt sich in Bezug auf Schnelligkeit und Temperaturverhältnisse viel leichter regeln, als bei direkter Heizung; das gewonnene ätherische Oel wird im allgemeinen einen reineren Geruch haben. Die Temperatur im Inneren des Destillationsapparates wird, da hier unter gewöhnlichen Verhältnissen gewöhnlicher Druck herrschen wird (bei starker Dampfzulassung ist vorübergehend Steigerung, bei sehr schneller Kondensation Verminderung des Druckes denkbar), so bleibt die Temperatur gleichmäßig bei 100° stehen; ein Anbrennen ist also nicht möglich. Der in die Blase geleitete Dampf muß trocken und die Arbeit des Kühlers eine sehr gute sein. —

Um trockenen Dampf zu erhalten, bedient man sich am besten eines Wasserscheiders, deren Prinzip, wie **Fig. 23, Taf. II,** zeigt, in der wiederholten Ab- und Aufwärtsbewegung zu suchen ist, welche der Dampf durch eingestellte Zwischenwände zu machen genötigt ist. An dieser häufigen Bewegungsänderung nehmen die vom Dampfe mitgerissenen Wassertröpfchen nicht teil, sammeln sich vielmehr im unteren Teile des Wasserscheiders an und können hier durch einen Hahn abgelassen werden. — Ueber die verschiedenen verwendbaren Kühlvorrichtungen soll an späterer Stelle zusammenhängend berichtet werden.

Die Einrichtung eines Apparates für Dampfdestillation ist im allgemeinen schon Seite 26 geschildert worden. Sie ist offenbar in vieler Beziehung einfacher, als die der Blasen für direkte Heizung, auch insofern, als es möglich ist, hölzerne Apparate für Dampfdestillation zu verwenden. Da nun die Dämpfe der ätherischen Oele durch Berührung mit heißen Metallflächen geschädigt werden können (z. B. bei schwefelhaltigen Oelen durch chemische Einwirkung), so ist die Benutzung hölzerner Destilliergefäße an sich nicht zu verwerfen. Die Hauptschwierigkeit bei ihnen liegt natürlich im Erhalten der Dichtheit. Kleidet man die hölzernen Blasen mit Kupferblech aus, wie wohl vorgeschlagen worden ist, so geht der eigentliche Zweck der Anwendung von Holz verloren. Hölzerne Apparate zur Gewinnung von ätherischem Oele sind vielfach in weniger kultivierten Ländern in Anwendung, wofür später bei Besprechung der ätherischen Oele einige Belege gebracht werden.

Erwähnt sei hier der Apparat von N. Melnikoff (**Fig. 24, Taf. II**), welcher in Holz konstruiert ist und auch sonst eigentümliche Einrichtungen besitzt. (Dingl. polyt. Journ. 239, 1881, S. 233). A ist die eigentliche Blase, nichts weiter als ein Holzkasten mit Mannloch b und einer Reihe von Siebböden a. Diese Böden sollen aus Metall hergestellt sein, was natürlich dem Grundsatze der Vermeidung von Metall widerspricht; es würden sich aber auch hölzerne Rahmen mit Lattengitter oder Rohrgeflecht oder dergl. mehr verwenden lassen. Zu jedem Siebboden gehörl eine luftdicht verschließbare Thüre c, durch welche man das zu destillierende Materiat einbringen kann. d ist die Dampfzuleitung mit nach unten gerichteten Brausering. Der Dampf muß das Pflanzenmaterial durchdringen und mit den Dämpfen des ätherischen Oels beladen nach dem Kühler m entweichen. Das Destillat sammelt sich in der Florentiner Flasche n. Nach Mierzinski (Riechstoffe) ist dieser Apparat der „einzig rationell gebaute", was stark zu bestreiten ist. Die Vorzüge des Apparates werden in folgenden Punkten gesucht: 1. er besitzt keine Metallflächen; 2. der Dampf hat nur eine geringe Schichtenstärke und Höhe des Pflanzenmaterials zu durchdringen; 3. er führt das Oel auf dem kürzesten Weg in den Kühler. Der Punk 1. ist unbestreitbar als Vorzug anzuerkennen, hat aber mit dem Wege des Dampfes (ob von oben nach unten oder umgekehrt) nichts zu thun. Dasselbe gilt auch für Punkt 2. Es ist sicher richtig, daß leichtere Durchdringung der Pflanzen und schnellere Destillation durch nicht zu hohes und dichtes Lagern der Pflanzen herbeigeführt wird, so daß man die Anbringung von durchbrochenen Zwischenlagern und die geringe Höhe des Destillationsgefäßes gut nennen muß. Aber die bedeutende Breite des Apparates ist doch auch ein Uebelstand, da hierdurch der Dampf leicht zu nur teilweiser Durchdringung der Pflanzenteile veranlaßt wird; und selbst das Eintretenlassen des Dampfes von oben gewährt hier keine Sicherheit, im übrigen keine Vorzüge. Der dritte Punkt endlich dürfte eine falsche Behauptung enthalten; voraussichtlich geht die Abführung der Dämpfe schneller vor sich, wenn sie aufwärts steigen müssen. Hierzu kommen noch zwei Gefahren des Apparates: erstens würde alles etwa entstehende Kondenswasser samt dem nicht flüchtigen Pflanzenextrakt durch den Kühler nach der Vorlage gelangen; und zweitens wird es nicht möglich sein, besonders da der Dampf von obenher eintritt und also größeren Druck bekommen muß, als bei umgekehrtem Wege, den Apparat völlig dicht zu halten.

Unseres Wissens ist denn auch der Melnikoffsche Apparat nirgends in Anwendung; vielmehr sind die Dampfdestillationsapparate aus Kupferblech die gebräuchlichen, bei welchen der Dampf von unten eintritt. Neuerdings werden ganz ähnlich eingerichtete eiserne Destillierblasen für Massendestillationen angewendet. Die Einrichtung einer Destillierblase für Dampfdestillation geht aus der **Fig. 25, Taf. II**, hervor. Die Blase A ist cylindrisch gestaltet, früher stets aus Kupfer, neuerdings häufig aus Eisen gefertigt. Die Höhe beträgt für Cylinderform gewöhnlich 2 m, die Weite 1 m. Um Wärmeverlust zu vermeiden, wird die Blase am besten mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben, nämlich ein-

gemauert. Dicht über dem Boden tritt das Dampfrohr B ein und biegt sich zu einem nach oben gelochten Kranze. Darüber liegt der mit Leinwand überspannte Siebboden C, auf welchen das zu destillierende Material aufgeschüttet wird. Die Blase ist oben durch den Helm D verschlossen, dessen Hals E zum Kühler führt. Der Helm besitzt bei F ein Mannloch, welches durch Deckel mit Bügelschraube hermetisch verschließbar ist, etwa wie **Fig. 26** oder **27, Taf. II**, zeigen. F dient zum Beschicken der Blase, an deren Boden sich das Ablaßrohr H für das Kondenswasser befindet; in **Fig. 25** ist noch ein besonderes Entleerungsmannloch G angeordnet.

Die Arbeit mit dem Dampfdestillierapparat kann in doppelter Weise ausgeführt werden; entweder man gibt die Pflanzenteile mit Wasser in die Blase und erhitzt die letztere mit Außendampf von 3 Atm. Spannung; oder man bringt sie direkt auf den Siebboden und läßt nunmehr unter dem letzteren Dampf ausströmen. Zur ersteren Arbeit läßt sich natürlich nur die Blase mit Doppelboden verwenden. Doch ist die zuletzt angeführte Methode die gebräuchlichere. Man bringt also die Pflanzenteile auf den Siebboden, preßt sie leicht zusammen, wenn sie zu locker liegen, und setzt hierauf (falls das Einfüllen nicht durch besondere Füllöffnungen geschah) den Helm auf, dessen Schnabel man mit dem Kühlrohre verbindet. Jetzt läßt man unter den Siebboden Dampf eintreten. Derselbe breitet sich, durch den Brausering wie den gelochten Boden über den ganzen horizontalen Querschnitt der Blase verteilt, in der Retorte aus, nimmt also gewöhnlichen Druck an und erhält hierbei, auch wenn er unter höherer Spannung eingetreten sein sollte, die Temperatur von 100°. Er durchdringt die Pflanzenteile gleichmäßig und hat in kurzem die ganze Blase auf 100° erhitzt, welche Temperatur dann während der ganzen Destillationsdauer erhalten bleibt. Allerdings wird, zu Anfang namentlich, Wärmeverlust durch Heizung der Apparatteile wie des Pflanzenmaterials eintreten, was eine gewisse Menge Dampf zur Kondensation bringt. Indessen strömt fortwährend frischer Dampf nach, und ist die Blase eingemauert oder von einem schlechten Wärmeleiter (z. B. Holz) umkleidet, so ist der Wärmeverlust durch Strahlung bald gleich Null, etwa schon kondensiertes Wasser aber wieder verdampft. Je weniger für Zusammenhalten der Wärme in der Retorte gesorgt ist, desto lebhafter wird man den Dampf zu strömen lassen. Die Destillation nimmt ihren regelrechten Verlauf, indem die Wasserdämpfe das flüchtige Oel mit sich reißen. Namentlich da wo mit Wasser destilliert wird, ist die Anbringung von Flüssigkeitsmessern oder Schaugläsern an der Blase empfehlenswert Soll unter Rückfluß des Wassers aus dem Destillat gearbeitet werden, so muß die Vorlage höher als die Blase angeordnet und ein Trichter mit hydraulischem Verschlusse angebracht werden, der (wie **Fig. 33, Taf. III**, zeigt), das ununterbrochene Zurückfließen des Wassers in die Retorte gestattet, ohne daß Dämpfe aus der letzteren ins Freie gelangen können. Das Ende der Destillation erkennt man daran, daß in den Vorlagen kein Oel mehr sich ausscheidet und das übergehende Wasser geruchlos wird. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so stellt man den direkten Dampf ab und heizt unter Umständen noch durch indirekten Dampf (z. B. mit Hilfe eines Dampfmantels) weiter, so lange noch Wasser abdestilliert; man trocknet mit anderen Worten die Rückstände, was aber nur da einen Sinn hat, wo die trockenen Rückstände etwa als Viehfutter einen Wert besitzen. Die Entleerung geschieht entweder durch ein dicht über dem Siebboden angebrachtes Mannloch oder

durch ein weites Rohr, welches vom Boden der Blase aus nach unten führt. Im letzteren Falle muß mit Wasser ausgespült werden; auch darf kein Siebboden vorhanden sein. Das Ausspülen mit Wasser oder das Ausblasen mit Dampf sind auch nötig, wenn die Blase (und in gleicher Weise der Kühler) gereinigt werden soll; dies muß geschehen, wenn die Blase längere Zeit unbenutzt stehen bleiben oder zur Destillation eines anderen ätherischen Oeles benutzt werden soll. Behufs genauer Besichtigung des Inneren (zum Zwecke von Reparaturen u. dergl. m.) muß der Helm der Blase entfernt werden können oder ein Mannloch zum Befahren der Blase angebracht sein.

Die Beschaffenheit der Pflanzenteile, welche zur Destillation gebracht werden sollen, muß je nach ihrer Art verschieden sein. Ist das Oel sehr flüchtig oder sehr leicht oxydierbar, so müssen die Pflanzen ganz frisch in die Blase kommen (z. B. Blüten, wie Rosen, Orangeblüten, Kamillen; oder Früchte und Fruchtschalen, wie bei den Aurantiaceen). Wo das Oel weniger empfindlich ist, hat man bei Benutzung der getrockneten, aber deshalb doch nicht mehr als genug gelagerten Pflanzenteile den Vorzug, daß erstens das Rohmaterial leichter zu beschaffen, zu befördern und vorrätig zu halten ist, und zweitens sich nicht erst die Verdunstung des in den Pflanzen enthaltenen Wassers nötig macht. Häufig ist es vorteilhaft, die Pflanzen zu zerkleinern und zu durchfeuchten, ehe man sie in die Retorte bringt; in anderen Fällen ist die Zerkleinerung geradezu schädlich; wo das eine oder das andere der Fall ist, findet sich bei den einzelnen ätherischen Oelen angeführt.

Ein empfehlenswerter Apparat für Dampfdestillation und Rektifikation der ätherischen Oele rührt von G. A. Fiebiger her (Maschinen-Konstrukteur 1, 1868, S. 275). Derselbe ist allerdings nur für Beschickung mit rund 250 Pfund Rohmaterial berechnet und in den **Fig. 28** und **31, Taf. III**, in $^1/_{20}$ der natürlichen Größe wiedergegeben, während die **Fig. 29** und **30, Taf. III**, Einzelheiten der Einrichtung in $^1/_5$ der natürlichen Größe darstellen. Der Apparat ist durchaus aus Metall konstruiert; die Verwendung von Holz ist nach Fiebiger unpraktisch, erstens weil das Holz Oel auffangt, was Verminderung der Ausbeute zur Folge hat, und zweitens weil das Holz den Geruch des Oeles hartnäckig festhält, wodurch man genötigt ist, für jede Art flüchtiges Oel einen besonderen Holzbottich zu verwenden. Weiter sind die Blasen zum Kippen eingerichtet, was das Entleeren wesentlich erleichtert.

A ist ein auf gußeisernen Ständern b ruhender und in dem Zapfenlager c drehbarer kupferner Cylinder. Derselbe besitzt den Siebboden l, auf welcher das Pflanzenmaterial bei abgehobenem Deckel eingefüllt wird. Hierauf setzt man den Deckel d auf und weicht die Pflanzenteile mit Wasser (event. von der letzten Destillation) ein, welches man durch das Trichterrohr s z eingießt. Nunmehr wird der Dampf eingelassen, indem man das Ventil e öffnet. Der Dampf geht durch das kupferne Rohr k in einen unter l liegenden Brausering und strömt dann aufwärts durch die Pflanzen. Der kupferne Siebboden l ist mit einem feinen Messingdrahtsieb überzogen, um jedes Durchfallen feiner Pflanzenteilchen zu verhindern. Innerhalb des Deckels d ist vor der Austrittsöffnung in das Rohr m ebenfalls ein mit feinem Messingdrahtnetz überzogener kupferner Siebboden o leicht abnehmbar angebracht, welcher ein Ueberreißen von festen Pflanzenteilen in das Abzugsrohr m verhindert. Durch m gelangen die Dämpfe in den Kühler u, welcher aus den zwei Cylindern t t' (mit 25 und 23 cm Durchmesser; Zwischenraum n = 15 mm) besteht, die im Kühlfasse w so aufgestellt sind, daß sie allseitig von kaltem Wasser umspült werden. Letzteres wird von x h' aus zugelassen und läuft durch y ab; durch die (mit Pfeilen ausgezeichneten Oeffnungen des eigentlichen Kühlers tritt es auch in das Innere

des inneren Cylinders t' ein und fließt oben daraus wieder ab. Die Dämpfe aus A durchlaufen den Zwischenraum n (zwischen t und t') und werden verdichtet; das flüssige Destillat läuft in die Florentiner Flasche q. Das hier durch r austretende Wasser wird so lange durch s z nach A zurückgegossen, bis es völlig frei von ätherischem Oel bei r austritt.

Das Ventil e ist mit seinem Ausströmungsende f in das Zapfenlager c mittels Stopfbüchse g befestigt (siehe **Fig. 29, Taf. III**), während es auf den Ständern b bei h festgeschraubt ist. Der am Cylinder A befestigte Zapfen i ist im Zapfenlager c derartig eingepaßt, daß das Ventilende f wieder in den Zapfen i drehbar ist.

Ist die Destillation beendet, so wird m losgeschraubt (**Fig. 28, Taf. III**), worauf man die Schrauben a a am Deckel löst, die Gewichte G etwas nach unten zieht und auf solche Weise den Deckel d mit Hilfe der über Rollen k' gehenden Stricke i abhebt und aufwärts bewegt. Um hierbei ein Schwanken des Deckels zu verhindern, sind zwei Führungen b' am Deckel angebracht, welche sich in Schlitzen der Säulen d' bewegen Die Säulen d' sind auf die Ständer b bei c aufgeschraubt und oben durch die schmiedeeiserne Vorstrebschiene f verbunden. Man schraubt nun z bei v ab, läßt durch R alle Flüssigkeit aus A ablaufen, zieht den Hebel h nach rechts und kann nunmehr behufs völliger Entleerung von A den geöffneten Cylinder nach vorn umkippen.

Die Einrichtung der Umlegvorrichtung ist aus **Fig. 30, Taf. III**, ersichtlich. Am kupfernen Cylinder A ist der Zapfen e befestigt, welcher in das Zapfenlager c eingepaßt ist. m ist eine schmiedeeiserne Spindel, in deren Kopfende der Hebel h mit seinem Auge o beweglich in dem Schlitze p sitzt. Am schwächeren Teile der Spindel ist das Ende nach oben in der Länge von 5 cm abgespalten, während in der Bohrung des Zapfens e der an der Spindel durch Abspaltung fehlende Teil ersetzt ist. Soll der Apparat feststehen, so kommt h in die Vertikalstellung und m füllt den ganzen Raum der Bohrung in e aus, so daß ein Drehen von A nicht möglich ist; soll dagegen A gekippt werden, so bringt man h in die Stellung h', wodurch sich m verschiebt und der Cylinder nunmehr um die Horizontalachse beweglich wird. Damit h mit m nicht beliebig weit nach rechts ausweichen kann, ist am Ende des Hebels ein Anschlag r angebracht. h hat seinen Drehpunkt um den Zapfen q, welcher in einem am Ständer b angegossenen Scharnier befestigt ist.

Der Apparat für Rektifikation ist in **Fig. 31, Taf. III**, wiedergegeben. Er hat im ganzen dieselbe Einrichtung, wie der eigentliche Destillationsapparat, nur ist er in kleineren Verhältnissen ausgeführt.

Der Rektifikator B besteht aus dem inneren Kessel a, dem äußeren Kessel b und dem Mantel c. In a wird bei geöffnetem Deckel d das ätherische Oel mit Wasser eingefüllt. Der Raum zwischen a und b wird von e aus mit Dampf geheizt; die Abdämpfe entweichen durch i. Der Raum zwischen b und c endlich ist mit einem schlechten Wärmeleiter gefüllt, um so die Wärme vor der Ausstrahlung nach außen zu schützen. f g ist ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer. Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in **Fig. 28, Taf. III.** Der Apparat hängt mit dem Destillierapparat zusammen, so daß nur ein Wasserzuleitungsrohr V nötig wird.

Sowohl für Destillation, als für Rektifikation verwendbar ist der von Piesse sehr empfohlene, in **Fig. 32, Taf. IV**, skizzierte Apparat von Drew, Heywood und Barron für überhitzten Außendampf; dieselben sind als Fabrikanten ausgezeichneter ätherische Oele bekannt (Piesse, II, p. 16). Der Apparat ist namentlich für solche Destillationen bestimmt, bei denen Wasser verwendet werden muß (Kopaivaöl). Er ruht auf einem massiven Fuße A und besteht aus einem Doppelkessel B C. Der Mantelraum zwischen B und C (chemise) dient zur Heizung mit gespanntem Außendampf, welcher von S aus eintritt und bei D entweicht, soweit er nicht kondensiert wird. E dient zum Ablassen des Kondenswassers. Von G aus wird das im Innenkessel angebrachte Rührwerk mit schleppender Kette in Bewegung gesetzt. Dasselbe ist in dem Gestelle H aufgehängt. Man kann den Apparat mit etwa 100 kg Gewürznelken beschicken, worauf man das

nötige Wasser einfüllt, den Helm aufschraubt und mit der Destillation beginnt, indem man gespannten Dampf in den Außenmantel läßt. Hierauf setzt man das Rührwerk in Gang. Die Dämpfe entweichen durch O nach dem Kühler I; die verdichtete Flüssigkeit gelangt von R aus in die Vorlage F. Dieselbe ist hier für Oel schwerer als Wasser, z. B. Nelkenöl, eingerichtet, welches sich am Boden der Vorlage ansammelt und durch den Hahn K abgelassen werden kann, während das Wasser bei L durch den Trichter M mit hydraulischem Verschluß kontinuierlich in die Retorte zurückfließt. Dieses Trichterrohr muß schon bei Beginn der Destillation mit Wasser gefüllt werden, damit nicht die Dämpfe hier entweichen können.

In **Fig. 33, Taf. III**, ist ein kleinerer Dampfdestillierapparat mit Rückflußkühler skizziert, dessen Konstruktion zum Teil der Firma Schimmel und Komp. in Leipzig patentiert war und der in vorliegender Form von der Firma Volkmar Hänig und Komp. in Dresden ausgeführt wird, welchen Herren wir auch die gegebene Zeichnung verdanken. Die Blase A ist kugelförmig in Kupfer gearbeitet; sie besitzt im unteren Teil zwischen G und H einen Dampfmantel, der von L aus durch gespannten Dampf geheizt wird, während M als Lufthahn für den Mantel und N zum Ablassen des Kondenswassers dient. In der Blase ist der Siebboden E eingelagert, unter welchem das gelochte Kranzrohr F für den Dampfzutritt ins Innere der Blase angebracht ist; dasselbe wird von F′ aus durch ein in Richtung des Pfeiles gebogenes Rohr gespeist. Die Blase besitzt weiter ein hermetisch verschließbares Mannloch B zum Einfüllen der Pflanzen und ein Schauglas C zum Einblick während der Destillation. DD′ ist ein Wasserstandsglas, welches oben in die Blase, unten in das Ablaßrohr I der Blase, oberhalb des Hahnes K einmündet. Bei Q hat die Blase ein Luftventil; dahinter liegt das Einlaufrohr T für das aus der Florentiner Flasche e durch VUS ablaufende Wasser des Destillats. In T kann oben bei R ein Thermometer eingesetzt werden. Bei P befindet sich ein Einfülltrichter für die Blase, welche in einen Tragring eingelagert ist; letzterer wird von den Säulen O, drei an der Zahl, gestützt. Ueber der Blase erhebt sich der Dampfdom W, an den sich der Retortenhals X anschließt. Dieser ist mit dem Mantelkühler YZ verbunden. Hier gelangen die Dämpfe in einen Mantel, den sie spiralisch nach unten durchlaufen, während von a aus kaltes Wasser in das Kühlfaß i, wie in das Innere des Kühlers Z einströmt, um oben bei C das Kühlfaß wieder zu verlassen. Das verdichtete Destillat fließt durch d nach der Vorlage e ab, welche in der Figur so gezeichnet ist, daß sie für Oele leichter als Wasser benutzbar ist. Die Flasche hat zwei Ablaßhähne f in verschiedenen Höhen und einen Flüssigkeitstandsanzeiger g. Durch V läuft das Wasser nach dem Trichter U und dann durch das behufs hydraulischen Verschlusses ∾-förmig gebogene Rohr S nach dem Rohr T, welches kurz über dem Siebboden E in der Blase ausmündet. Ist am Ende der Destillation das aus V ausfließende Wasser geruchlos, so läßt man das Destillat durch h abfließen und schließt den Hahn an F′, während man behufs Verdampfung des in A zurückgehaltenen Wassers den Mantel noch weiter heizen kann. Bringt man in X noch ein Ventil an, so kann man bei Beginn der Destillation, falls man dieses Ventil geschlossen hält, Dampf unter erhöhtem Drucke auf die Pflanzen einwirken lassen; hierdurch wird in vielen Fällen die Sprengung der ölführenden Zellen begünstigt. Endlich ist zu bemerken, daß der Apparat auch zur Rektifikation

des Oeles, wie zur Gewinnung von Oel aus dem Wasser der Destillation benutzt werden kann; in solchem Falle wird nur der Doppelmantel geheizt, aber kein direkter Dampf in die Blase gelassen.

Ueber die Dimensionen des Apparates sind folgende Angaben zu machen, die für eine oft benutzte Größe desselben gelten: Horizontaldurchmesser der Blase 1050; Höhe der Blase (mit Mantel) 1175; Gesamthöhe des Apparates bis zur höchsten Stelle von X 3250; Höhe bis zum Tragring 900; Höhe bis zum untersten Punkte des äußeren Blasenmantels 500; Höhe bis zum unteren Ende von I 200; Durchmesser des Mannlochs 360; Höhe des Kühlfasses über dem Boden 2000; Höhe des Kühlfasses selbst 1000; Weite desselben 520; Abstand der Vorlage vom Boden 1600; Höhe der Vorlage 400, Weite derselben 250; Mitte des aufsteigenden Rohres X bis Mitte des Kühlfasses 1450; Weite von I 60; von L und M 25; von F'F 25; von Rohr an P 40; von N 20; von a 25 mm. — Die Außenansicht einer Blase von derselben Art, wie sie hier beschrieben wurde, der Ausführung entsprechend, welche ihr von der Firma C. Heckmann in Berlin gegeben wird, zeigt **Fig. 34, Taf. III.**

Nach dem Prinzipe des eben besprochenen Apparates ist auch der transportable Destillierapparat von G. Mürrle konstruiert, dessen Einrichtung **Fig. 35, Taf. IV**, zeigt.

Der Apparat besteht aus dem runden eisernen Ofen O, in welcher der Dampfkessel A eingehängt ist. Letzterer besitzt Wasserstandszeiger m und Entleerungshahn n und dient zur Erzeugung des für die Destillation nötigen Dampfes. In der Blase B sind die Pflanzenteile auf den Siebboden s aufgeschichtet, worauf die Blase luftdicht mit A verbunden wird. Der Dampf strömt in der Richtung der Pfeile durch E nach B. Die Füllung der Blase geschieht in folgender Weise. Man schraubt sie von A ab, nachdem man den Helm mit Hilfe des Seiles ak nebst dem Retortenhalse h gehoben hat, zieht B an den Handhaben b auf die Seite, schraubt auf die obere Oeffnung von B einen Deckel auf und dreht die Blase, nachdem man den Siebboden S herausgenommen hat, um, so daß sie auf die Füße f zu stehen kommt. Jetzt füllt man von oben her ein, befestigt den Siebboden S, kehrt um und setzt die Blase wieder auf den Dampfkessel, wie die Figur zeigt. Der Schraubdeckel wird von der oberen engeren Oeffnung abgenommen, Helm und Hals herunter gelassen und einerseits an der Blase, andrerseits am Kühler befestigt und die Destillation kann nunmehr beginnen. Der Dampf muß zuerst durch den zum Teil als Entwässerer wirkenden Raum E gehen, worauf er durch den Siebboden verteilt in die aufgeschichteten Pflanzen eindringt. Mit flüchtigem Oel beladen gelangt er durch Helm und Hals h der Retorte in den Kühler C, wo Verdichtung eintritt. Die kondensierten Flüssigkeiten fließen nach der Florentiner Flasche D, aus welcher das Wasser immer wieder durch den Trichter P mit hydraulischem Verschlusse nach A zurückfließt. Das Gefäß E nimmt von B aus herabfließende Extraktivstoffe in wässeriger Lösung auf, so daß dieselben nicht in den Kessel A gelangen können; hierdurch wird jedes Anbrennen vermieden. Die Entleerung von B geht sehr leicht und einfach vor sich, indem man Helm und Hals der Blase in die Höhe zieht, dann B löst und abhebt und nun den Siebboden herausnimmt, wodurch man das Herausfallen der Destillationsrückstände ermöglicht. Sehr vorteilhaft ist es, eine zweite auf demselben Dampfkessel passende Blase bereit zu halten, da man alsdann sofort nach Wegnahme der ersten die zweite inzwischen gefüllte Blase aufsetzen kann. Der sehr praktisch eingerichtete Apparat ist besonders für kleinere Geschäfte, welche keine Dampfkessel besitzen und nur geringen Raum zur Verfügung haben, weiter aber auch da zu empfehlen, wo die Destillierapparate in der Nähe der Anpflanzungen aufgestellt werden und mehrfach ihren Ort wechseln müssen. (Seifen-, Oel- und Fettindustrie 1, 1890, S. 5. — Wagners Jahresb. 33, 1887, S. 792).

Eine eigentümliche Einrichtung des Helmes zeigt der Destillierapparat von J. Merkens. Wie nämlich **Fig. 36, Taf. III**, zeigt, wirkt hier der Helm einerseits als Kühler, andrerseits als Florentiner Flasche mit Rückfluß des Wassers in die Retorte.

Der Helm ist von dem Hohlraum z umgeben, durch welchen fortwährend kaltes Wasser fließt. Somit wird innerhalb des Helmes die Verdichtung der aus der Blase

entweichenden Dämpfe bereits fast vollständig geschehen; was hier noch dampfförmig bleibt gelangt durch den Hals d der Retorte nach einem Schlangenrohrkühler e. Die im Helm verdichteten Flüssigkeiten werden an den Innenwandungen derselben herabfließen und somit den Raum a anfüllen, welcher einerseits durch b mit dem Außenraum, andrerseits durch das wie an der Florentiner Flasche gebogene Rohr c mit dem Inneren der Retorte kommuniziert. c mündet tiefer in a ein, als b; das obere Ende von c liegt ein wenig unter dem Niveau der Einmündestelle von b. Und zwar muß sich die Höhe von c zur Höhe von a bis an b (beide Male vom tiefsten Punkte des Raumes a aus gerechnet) verhalten wie die Dichte des ätherischen Oeles zu derjenigen des Wassers. Nach dem Gesetze, welches für kommunizierende Röhren gilt (die Flüssigkeitssäulen in kommunizierenden Röhren verhalten sich umgekehrt wie die Dichten der Flüssigkeiten), kann alsdann durch das Rohr c niemals ätherisches Oel in die Retorte zurückfließen, vorausgesetzt, daß das ätherische Oel leichter als Wasser ist. Vielmehr fließt durch c nur verdichtetes Wasser nach der Blase zurück, während man das flüchtige Oel von Zeit zu Zeit durch b abläßt. (Mierzinski).

Weiter ist der große Dampfdestillierapparat von Schimmel und Komp. in Leipzig (D. R. P. 10288 v. 3. Jan. 1880) einer genaueren Besprechung an der Hand von **Fig. 37, Taf. IV**, zu unterziehen. Die Blase dieses Apparates ist aus Eisen gefertigt und vermag z. B. 2500 kg Kümmel zu fassen. Sie ist 3,1 m hoch und besitzt 1,2 m oberen und 1,6 m unteren Durchmesser; sie wird außen mit einem schlechten Wärmeleiter umhüllt und besitzt Vorrichtungen, welche es zulassen, sie in ihrer ganzen Höhe durch geschlossenen Dampf zu heizen. Die Einrichtung ist im einzelnen die folgende. Der Boden der Blase A ist etwas nach unten gewölbt. 0,2 m darüber liegt der Siebboden a, auf welchen das Pflanzenmaterial aufgeschüttet wird. Bei der ziemlich großen Höhe der Retorte ist es vorteilhaft, in gemessenen Abständen horizontal übereinander mehrere Siebböden anzuordnen, damit die Pflanzenteile sich nicht unter ihrem Eigengewicht zu fest zusammenlagern. Diese Siebböden sind aber zweiteilig und herausnehmbar zu konstruieren, mit Rücksicht auf die Dampfschlange d für geschlossenen Dampf, deren Ausgangsventil bei e liegt. Das Einfüllen geschieht von oben her, nachdem der Helm b abgenommen wurde, und die Füllung soll bis 0,2 m über die oberste Windung von d reichen. Man setzt alsdann den Helm auf und heizt die Schlange d durch gespannten Dampf. Erst nach genügender Anwärmung des Apparates läßt man durch die gelochte Spiralröhre c Dampf ein, welcher durch den Siebboden verteilt in die eingefüllten Materalien dringt und alsbald die Retorte gänzlich anfüllt. Jetzt heizt man auch die geschlossene Dampfschlange f, durch welche unterhalb a sich sammelndes Kondenswasser stets von neuem verdampft würde. Die Dämpfe entweichen durch b l und gelangen nach dem Schlangen- oder Röhrenkühler B. Was hier verdichtet wird, fließt aus m nach dem Sammelrohre n und aus diesem nach den in Weise der Florentiner Flaschen eingerichteten Vorlagen I bis III (in der Zeichnung für Oele leichter als Wasser bestimmt). Der Apparat ist mit einer Rektifikationsvorrichtung für die wässerige Flüssigkeit aus den Vorlagen versehen. Dieselbe sammelt sich nämlich zunächst in C an, wird aber von hier nach dem Rektifikator D durch s t abgelassen, bis dieser genügend gefüllt ist. Hier nun verdampft man die Flüssigkeitsmenge von neuem durch die geschlossene Dampfschlange h. Die Dämpfe entweichen durch i nach dem Kühler B' und werden von hier verdichtet. Das Rohr i ist in der Zeichnung nicht weiter als bis über II gezeichnet; der Kühler B' liegt hinter B; das Kondensationsprodukt gelangt durch ein Rohr von neuem in die Sammelrinne n. Mit dieser Rektifikation soll

so lange fortgefahren werden, bis die aus B' ablaufende Flüssigkeit geschmacklos geworden ist. Alsdann unterbricht man den Dampfzulaß zu h und entleert den Inhalt von D durch o, worauf man D von s t aus aufs neue füllt. Auf solche Weise wird das Wasser der Destillation von den letzten Anteilen des gelösten oder beigemischten ätherischen Oeles befreit. — Die hohe Schichtung des Materials in A hat den Vorteil, daß der Dampf möglichst viel Oel verflüchtigt und mit sich führt. Dabei muß er aber möglichst gleiche Temperatur behalten, was eben durch Heizung der Schlange d mit gespannten Dämpfen erreicht wird. Allerdings ist an sich der Verwendung gespannter Dämpfe mit Mißtrauen zu begegnen; doch hat sich der Schimmelsche Apparat in der Praxis bewährt, so daß man wohl glauben darf, die Verwendung überhitzter Dämpfe in dieser Blase sei unbedenklich. Damit man weiter das eingefüllte Material namentlich in den oberen Schichten während der Destillation umarbeiten kann, sind zwei horizontal liegende, mit Flügeln versehene und von außen durch Kurbeln zu bewegende Rührwellen g angebracht. Der Dampf aus f entweicht durch z; zum Ablassen der letzten Flüssigkeitsreste aus A dient w; zur Entleerung der Destillationsrückstände ist das Mannloch E angebracht. — Die Kühler B und B' enthalten mehrere Bündel doppelwandiger Cylinder, deren innere mit den Destillationsprodukten und deren äußere mit dem Kühlwasser gefüllt sind. Das Wasser fließt dem Strom der Dämpfe entgegengesetzt. — Die Vorteile des Apparates sind Ersparnis an Dampf, (dasselbe Quantum Rohmaterial in mehreren kleinen Apparaten verarbeitet erfordert etwa 60 Prozent Dampf mehr, als bei Verarbeitung im großen Apparat), an Kühlwasser (der Dampf ist reicher an Oel als bei kleineren Apparaten; es ist überhaupt weniger Dampf zu verdichten), an Zeit und Arbeitskraft. — Die Retorte wird direkt von der Zerkleinerungsmaschine beschickt.

Ist bei dem großen Schimmelschen Destillierapparate in sachgemäßer Weise Destillier- und Rektifizierblase zwar kombiniert, aber nicht vereinigt, so will Th. Krämer (D. R. P. 1963 v. 25. Dez. 1877) beide Apparate in einen zusammenlegen. Dieser Destillier- und Rektifizierapparat ist in **Fig. 38, Taf. IV**, wiedergegeben.

Die Destillierblase k ist mit den Mannlöchern i zum Füllen und Entleeren, mit dem Dampfeinlaßrohre n und dem Ablaßrohre m in gewöhnlicher Weise versehen und wird wie schon mehrfach geschildert beschickt. Von dem höchsten Punkte der Retorten k aus, durch g hindurchgehend, steigt das Dampfabführungsrohr aufwärts nach dem Kühler b (Röhrenkühler) und tritt hier unter dem Ablaß a für warmes Kühlwasser ein. Die verdichteten Dämpfe fließen am unteren Ende des Kühlers (oberhalb des Einlasses c für das kalte Kühlwasser) nach der Florentiner Flasche d ab. Das wässerige Destillat fließt durch das aufwärts gebogene Rohr ab, das ätherische Oel aber gelangt in den Trichter e und von hier in die Rektifizierblase g. In dieselbe kann von h aus Dampf, und zwar ebensowohl direkter wie indirekter, eingelassen werden. Das ätherische Oel mit dem etwa übergeflossenen Wasser verflüchtigt sich und geht durch das aufsteigende Rohr nach dem Kühler l. Was sich hier verdichtet gelangt in die Vorlage d; das Kondenswasser aber geht durch e in den Rektifikator g zurück. (Mierzinski, Riechstoffe). Das Kondenswasser aus dem geschlossenen Dampfheizrohr h (unterer Strang) läuft durch das auf der entgegengesetzten Seite sichtbare Rohr ab. Durch den oberen Strang von h tritt der direkte Dampf ein. — Die Arbeit mit dem Apparat, welcher 1800 l Inhalt besitzt, ist die folgende: Auf dem Siebboden von k wird durch das obere seitliche Mannloch i das Pflanzenmaterial eingefüllt. Es schichtet sich auf den Siebboden und um ein bis $^2/_3$ Höhe von k sich erhebendes cylindrisches vertikales Rohr an. Letzteres steht über einer kreisrunden Oeffnung in Mitten des Siebbodens, ist oben geschlossen, besitzt aber einen gelochten Umfang. Man verschließt nunmehr i

und läßt durch n den Dampf zu, der sowohl durch den Siebboden, als auch durch den Mantel des aufrechten Cylinders ausströmt, und das Oel verflüchtigt. Dasselbe steigt durch das nach b führende Rohr mit den Wasserdämpfen aufwärts und heizt, indem es im unteren Teile des Rohres den gegen k völlig geschlossenen Rektifikator g durchstreicht, letzteren so stark an, daß die hierin enthaltene Flüssigkeit alsbald zu verdampfen beginnt. In b werden die Dämpfe verdichtet und laufen nach d, von wo das Oel durch e nach g fließt. Man läßt jetzt zuerst durch den oberen Strang von h zu schnellerer Anheizung direkten Dampf zu; später heizen die von k nach b gehenden Dämpfe den Rektifikator genügend. Die Thätigkeit des Rektifikators beginnt. Die Dämpfe desselben werden in l kondensiert und das Oel sammelt sich in d an, während das Wasser durch e nach g zurückfließt. Sollte jedoch ohne Wasser rektifiziert werden, so stellt man d so auf, daß das Wasser statt nach e in ein besonderes Gefäß abfließt. — Ist die Destillation beendet, so daß n geschlossen wird und durch b d e nichts mehr nach g fließt, also auch von k nach b keine Dämpfe mehr entweichen, welche den Inhalt von g heizen könnten, so muß man den unteren Strang von k mit Dampf speisen, bis das aus l nach d gelangende Destillatwasser keinen Geruch und Geschmack mehr zeigt. Alsdann wird f geöffnet und durch Einblasen von direktem Dampf durch den oberen Strang von h der Rektifikator gereinigt. — Die Entleerung der Retorte k erfolgt für den flüssigen Rückstand durch m, für den festen durch das untere Mannloch i. — Damit bei Ueberdruck in g nicht etwa ein Zurücktreten des Inhalts vom Rektifikator in die Trichterröhren eintritt, enthalten letztere dicht unter den Trichtern besondere Ventile, welche sich bei Ueberdruck schließen, bei normalem Druck von selbst öffnen. — Als Vorzüge seines Apparates rühmt Krämer Ersparnis an Raum, Zeit, Dampf und Anschaffungskosten. Doch besitzt derselbe auch zwei Nachteile, welche allerdings durch Konstruktionsveränderung sich wohl beseitigen ließen. So ist zunächst unvorteilhaft, daß der Weg der Dämpfe aus der Blase nach dem Kühler ein so langer ist; hierbei wird sich auch ätherisches Oel verdichten und nach k zurückfließen, was wegen erneuter Erhitzung des Oeles unvorteilhaft ist. Weiter gehen Destillation und Rektifikation nicht gleichmäßig schnell vor sich, so daß eine wechselnde Füllung von g, unter Umständen eine Ueberfüllung nicht zu den Unmöglichkeiten gehört.

Ein von S. Mierzinski vorgeschlagener, aber wohl noch nicht praktisch erprobter Apparat ist in **Fig. 39, Taf. IV,** (nach Riechstoffe S. 97) wiedergegeben. Die Destillierblase A ist als liegender Cylinder mit Rührwerk B, Siebboden C und Einfüllloch D gedacht. Die Einfüllung geschieht durch den mit Verteiler versehenen Trichter M mit Schieber N. Durch E wird direkter Dampf eingelassen, welcher das ätherische Oel verflüchtigt und mit diesem beladen in den Kühler G gelangt. Gleichzeitig fließen dorthin alle in A kondensierten Flüssigkeitsmengen auf dem geneigten Boden F ab. Der Kühler G ist sehr lang zu nehmen. Die verdichtete Flüssigkeit gelangt in die Vorlage H, aus welcher das Wasser in die mit Kühler K und Vorlage L verbundene Rektifizierblase I abfließt. Das Rührwerk B soll während der ganzen Destillation in Umdrehung bleiben, um so immer neue Teile des Pflanzenmaterials mit Dampf in Berührung zu bringen. Es läßt sich gegen diesen Apparat alles das anführen, was gegen den Melnikoffschen (S. 29) gesagt wurde, wozu noch kommt, daß die Dichthaltung der Blase nicht leicht sein dürfte. Als besonderen Vorteil seiner Konstruktion führt Mierzinski noch an, daß man über M eine Zerkleinerungsmaschine für das Rohmaterial aufstellen und die zerkleinerten Massen direkt in die Blase fallen lassen kann, wodurch dem schädlichen Einflusse der Luft auf das ätherische Oel vorgebeugt werden soll. Es müßte dann allerdings das zerkleinerte Material sofort der Einwirkung des Dampfstroms ausgesetzt werden können.

## 4. Destillationsapparate für Destillation im luftverdünnten Raume.

In dem Berichte der Fabrik ätherischer Oele und Essenzen von Schimmel u. Komp. in Leipzig (Besitzer die Herren Gebr. Fritzsche), welcher im April 1890 erschienen ist, findet sich folgende Stelle, die wir an die Spitze dieses Abschnittes stellen wollen: „Nach jahrelangen Versuchen ist es uns endlich gelungen, das Problem der Destillation im

luftleeren Raum in einer für den Großbetrieb verwendbaren Weise praktisch zu lösen. Der erste größere, in unseren eigenen Werkstätten gebaute Apparat ist vor einigen Wochen der Benutzung übergeben worden. Die damit erzielten Resultate lassen darüber keinen Zweifel aufkommen, daß die Destillation ätherischer Oele unter vermindertem Luftdruck eine Errungenschaft von größter Tragweite für unsere Industrie ist. Mit der Höhe des erzielten Vakuums schwinden die Nachteile, welche die Anwendung von Wärme auf die leicht zersetzbaren Oele ausübt, und in qualitativer Beziehung werden die mittels des neuen Verfahrens hergestellten ätherischen Oele sich unverkennbarer Vorzüge erfreuen."

Weitere Mitteilungen über dieses Verfahren sind zur Zeit im Bericht der Firma nicht gegeben und waren begreiflicherweise auch auf direktem Wege nicht zu erlangen. Somit bleibt nichts weiter übrig, als zunächst die theoretische Seite der Frage zu erörtern und alsdann aufzuführen, welche Versuche in genannter Hinsicht bisher bekannt geworden sind, sowie Vakuum-Destillierapparate zu beschreiben. Dabei muß bemerkt werden, daß man sich der Erzeugung der Luftleere zur Rektifikation flüchtiger Oele schon früher bedient hat, daher auch solche Methoden hier zur Besprechung gelangen.

Ein Hauptnachteil der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck war der, daß die ätherischen Oele so leicht durch die dabei nötige Erhitzung an Feinheit des Geruchs verloren, insbesondere, wenn sie längere Zeit mit erhitzten Apparatteilen aus Metall in Berührung gekommen waren. Ebenso ist die längere Berührung mit dem heißen Wasserdampfe für das Parfüm schädlich; kurzum, wie schon erwähnt, die ätherischen Oele nehmen bei der Destillation leicht den sogenannten Retortengeruch (goût d'alambic) an.

Es ist nun einleuchtend, daß dagegen bloß die gleichzeitige Anwendung der folgenden Mittel helfen wird: 1. Destillation bei möglichst niedriger Temperatur, 2. schnelle Abführung der Dämpfe aus der Retorte, 3. schnelle Kondensation der Dämpfe. Die beiden ersten Punkte sind nur durch Destillation im luftleeren Raume zu erfüllen; für schnelle Kondensation muß ein guter Kühler sorgen, der allerdings bei Dämpfen mit geringerem als dem Luftdruck noch weit energischer wirken muß, als bei solchen unter gewöhnlichem Drucke.

Die betreffenden physikalischen Grundlagen zu den eben aufgestellten Behauptungen sind so bekannt, daß sie hier nur kurz angedeutet zu werden brauchen. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit hängt bekanntlich von der Natur derselben und vom Luftdruck ab. Bei einem Barometerstand von 760 mm siedet z. B. Wasser bei 100°; bei geringerem Luftdruck, z. B. auf hohen Bergen, dagegen schon bei Temperaturen unter 100° (auf dem Montblanc 85°); in einem luftleeren Raume bereits bei der Wärme der Hand. Umgekehrt siedet das Wasser in einem verschlossenen Gefäße wegen Erhöhung des Druckes durch den nicht entweichenden Dampf bei Temperaturen über 100°. — Wird eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, in Dampf verwandelt, so behält sie während der ganzen Siedeperiode die Temperatur des Kochpunktes, weil die zugeführte Wärme eben zur Ueberführung der Flüssigkeit in die Dampfform verbraucht wird. Man sagt: Die Wärme wird latent. Um 1 kg Wasser von 0° in Dampf zu verwandeln, sind 636,2 Wärmeeinheiten erforderlich, d. h. so viel Wärme, als genügend wäre um 636 kg Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen. Diese ganze latente Wärme gibt der Dampf wieder ab, wenn er durch Kühlung zur Flüssigkeit verdichtet wird. Angenommen es sollte 1 kg Wasserdampf von 100° in flüssiges Wasser von 0° verwandelt werden, so müßten diesem Dampfe 636 Wärmeeinheiten entzogen werden, wozu 636 kg Kühlwasser von 0° nötig wären. Die latente Wärme des Wasserdampfes in Kalorien oder Wärmeeinheiten berechnet sich nach der Formel $\lambda = 607 - 0{,}708\ t$, worin t die Temperatur des Dampfes bezeichnet; also bei Dampf von $100° = 607 - 0{,}708 \cdot 100 = 536{,}2$ Kalorien, bei Dampf von 40° (Verdampfung

im luftverdünnten Raume) = 607 — 0,708 · 40 = 578,68 Kalorien — Außer durch Temperaturerhöhung kann man die Flüssigkeiten auch durch Druckverminderung zur Vergasung bringen. Hierbei wird jedoch dieselbe Wärmemenge verbraucht, wie bei Verdampfung des gleichen Quantums Wasser, weshalb die Umgebung starke Abkühlung erfährt, denn ihr wird diese Wärme entzogen. Umgekehrt kann man ein Gas oder einen Dampf verdichten entweder durch Abkühlung oder durch Druckvermehrung. Es ist sonach klar, daß sich Dampf von höherem Drucke leichter durch Kühlung verflüssigen läßt, als Dampf von niedrigem Drucke. Zu beachten ist endlich, daß bei Kompression die Temperatur des gasförmigen Körpers steigt, bei Expansion (Verdünnung) dagegen sinkt.

Zur Destillation im Vakuum bedarf man einer hermetisch verschließbaren Retorte, welche ebenso luftdicht mit Kühler und Vorlage und schließlich mit einer Luftpumpe verbunden ist. Für schwächere Luftverdünnungen kann man sich statt der Luftpumpe auch anderer Hilfsmittel bedienen, z. B. der Erfüllung des inneren Raumes vom ganzen Apparat mit Wasserdampf bei darauffolgender Verdichtung desselben u. s. w. Die letztere Methode ist z. B. bei dem sogleich zu besprechenden kleinen Apparate angewendet.

Bereits Soubeiran und Gobley benutzten einen Apparat zur Rektifikation der ätherischen Oele mittels Destillation im luftleeren Raume (Journ. Pharm. Chim. (3) 23, 1853, S. 1). Nach ihnen ist der älteste derartige Apparat derjenige des Engländers Barry, welcher die Luft aus dem ganzen Apparat zunächst durch Wasserdampf verdrängte und alsdann die bei der Verdichtung der Dämpfe in dem dicht schließenden Apparate entstehende Luftverdünnung zur Geltung kommen ließ. Aber Redwood fand, daß diese Anordnung den gestellten Bedingungen nicht Genüge leistete: vielmehr mußte zur Erzeugung des Vakuums eine Luftpumpe zu Hilfe genommen werden. Solche Apparate sind dann ziemlich kostspielig. Deshalb erdachten Soubeiran und Gobley, einem von Grandvel gegebenen Beispiele folgend, den in **Fig. 40, Taf. IV**, skizzierten, hauptsächlich für Apotheker bestimmten Apparat.

Derselbe besteht aus der kupfernen, innen verzinnten Blase V mit der durch Deckel und Verschraubung F geschlossenen Einfüllöffnung, dem Kühler R und dem Rezipienten C. Der Deckel von V ist in eine Rinne eingesetzt und hierin durch die Schraube gegen einen Dichtungsring gepreßt. An V befinden sich zwei Rohransätze t und t'. An t schließt sich ein innen mit einer Spirale aus verzinntem Kupferdraht versehener Kautschukschlauch, der an das obere Ende t'' des Kühlers angeschlossen ist. Die andere Tubulatur t' ist mit einem Hahn versehen und kann sowohl mit dem Trichter E als mit dem Rohre P in Verbindung gesetzt werden. P besteht aus einem an t' angeschraubten Knie aus Kupferrohr und einer mit Gummischlauch hieran befestigten starken Glasröhre von 1 m Länge, welche unten in eine Quecksilberschicht von 15 bis 20 cm Höhe eintaucht. Der Kühler R besteht aus einem Schlangenrohr, welches in den Rezipienten C ausmündet. Beide liegen im Kühlgefäße; letzteres besitzt Zuflußtrichter, oberes Abflußrohr und unteren Ablaßhahn r, während die Entleerung von C durch die verschraubte Röhre d geschieht.

Der Gang der Arbeit ist der folgende. In V gießt man ½ l warmes Wasser durch E t', schließt hierauf den Hahn an t' und öffnet t t'' d. Nunmehr wird das Wasser in V zum lebhaften Sieden gebracht, bis der Dampf die Luft aus dem ganzen Apparate verdrängt hat. Jetzt wird t' etwas geöffnet, d geschlossen und hierauf auch t' zugemacht. V wird vom Feuer genommen und das Kühlgefäß mit Wasser beschickt, worauf man V so neigt, daß alles in der Retorte zurückgebliebene Wasser nach RC fließt. Es ist gleichzeitig infolge der Abkühlung in RC ein luftverdünnter Raum in V entstanden. Nunmehr schraubt man E an t', füllt den Trichter mit dem zu rektifizierenden ätherischen Oele und öffnet den Hahn ein wenig, worauf die Flüssigkeit nach V gesogen wird. Natürlich ist der Hahn zu schließen, ehe E völlig entleert ist, da sonst Luft in V eindringt. Jetzt wird V in das Wasserbad B und dieses auf den Ofen D gesetzt, worauf man E ab- und P anschraubt,

nachdem P völlig mit Wasser gefüllt wurde. Man muß dabei das untere Ende von P mit dem Finger verschließen und letzteren erst wegziehen, wenn das Ende unter Quecksilber taucht. Nunmehr öffnet man vorsichtig den Hahn an t'; das Quecksilber steigt in P und gestattet, den Niederdruck in V zu messen. Es soll bis auf 70 bis 72 cm Höhe steigen. Man heizt nunmehr das Wasserbad an und kühlt R und C. Kühlt sich tt" ab, so ist die Destillation beendet; man heizt dann noch 30 bis 45 Minuten weiter, schließt hierauf t", nimmt den Kautschukschlauch ab, öffnet t" und läßt das Destillat durch d ab.

Es sei bemerkt, daß der ursprüngliche Apparat zur Herstellung von Extrakten aus Belladonna, Digitalis u. s. w. bestimmt war, daher eine etwas andere Einrichtung und Behandlung erfordert, als der hier angeführte. Für Rektifikation ätherischer Oele wird es sich weiter empfehlen, den Kautschukschlauch zwischen t und t" durch ein biegsames Metallrohr zu ersetzen.

Ein Apparat für Destillation im luftverdünnten Raume, der die mannigfaltigsten Anwendungen und Modifikationen zuläßt, aber diejenige Anordnung zeigt, welche man solchen Apparaten am besten gibt, ist der von Gebr. Körting in Hannover (Chemiker Zeitung 8, 1884, S. 243), welcher in **Fig. 41, Taf. IV**, wiedergegeben ist. Die Retorte D ist hier für direkte Heizung bestimmt; an ihrer Stelle ließe sich aber natürlich jede andere Retorte einschalten. Die Dämpfe entweichen durch den Helm A nach dem Kühler K (Wassereintritt bei W, Ausfluß bei B), und die Kondensationsprodukte gelangen in die Vorlage C. Am oberen Ende dieser Vorlage sitzt das Körtingsche Dampfstrahlgebläse E, welches kontinuierlich die Luft und die Dämpfe von D durch K nach C saugt, bezüglich was nicht kondensiert wurde, durch das Ausblaserohr K ins Freie oder in eine Leitung für den Abdampf treibt. Letzteren, bezüglich sein Kondenswasser kann man in geschlossene Schlangen leiten, die in der Retorte D liegen, und somit durch denselben Dampf die Luftverdünnung und gleichzeitig die Heizung der Retorte besorgen.

Die Einrichtung eines Körtingschen Dampfstrahlapparates ist aus **Fig. 42, Taf. IV**, ersichtlich (vergl. 1. Bd., S. 206, Fig. 190), welche dieselbe Buchstabenbezeichnung trägt, wie der an C in **Fig. 41** befestigte Apparat. Von a her tritt der Dampf ein und trifft auf das konische Mundstück b der Dampfzuleitung, dessen Ausströmungsquerschnitt durch die Spindel c mit Handrad d durch Ein- und Ausschrauben des Ventils e geregelt werden kann. In bestimmtem Abstande von b folgen zwei oder mehr Hilfsdüsen f aus Kanonenmetall, welche in einem Gehäuse g mit durchbrochener Wandung und der Kammer h mit dem seitlichen Zuführungsrohre i sitzen. Die letzte Düse mündet in das sich erst etwas verengende, dann erweiternde Ausblaserohr k. Läßt man von a her Dampf eintreten, so wird von i her Luft und Dampf aus CKD angesaugt, durch g in die Düsen gezogen und aus diesen — soweit nicht Kondensation in C stattgefunden hat — vermischt mit Dampf nach k geblasen. Die Gebläse vermögen bei einer Dampfspannung von 3 Atm. den Druck einer Wassersäule von 3 bis 8 m zu überwinden. Ihr Nutzeffekt wächst mit der Dampfspannung.

Der Apparat von G. D. Nellensteyn will die Destillation des ätherischen Oeles im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur erreichen und, was hierbei an Oel nicht verdichtet wird, nach der Methode der Enfleurage von Fett absorbieren lassen (D. R. P. 47575 vom 26. Oktober 1888).

Es bezeichnet in **Fig. 43, Taf. V**, A einen hermetisch verschließbaren eisernen Behälter von genügender Widerstandsfähigkeit gegen den Druck der Luft. Derselbe ist durch Rohr a mit Hahn oder Ventil b verbunden mit dem hermetisch verschließbaren Kondensator B, der im Kühlfasse C steht. In letzteres muß Eis oder eine Kältemischung gegeben werden. Rohr c führt zur Absorptionskammer D, in welche Platten d eingelegt sind. Dieselben sind mit Vaselin, Schweinefett oder dergl. mehr

bestrichen, wodurch in B nicht verdichtetes ätherisches Oel absorbiert wird. Das Rohr e führt zur Luftpumpe E, von welcher aus der Apparat evakuiert wird. Nachdem A mit dem Rohmaterial und D mit den Platten d beschickt ist, verschließt man den ganzen Apparat hermetisch und setzt die Luftpumpe in Thätigkeit. Die flüchtigen Oele beginnen zu entweichen und werden in B verdichtet, in vielen Fällen auch zum Erstarren gebracht. Die letzten Anteile von Riechstoff, die sich in der abgesaugten Luft befinden, dienen zur Parfümierung des Fettes in D.

Es ist zu bezweifeln, daß dieser Apparat hält, was er verspricht. Zur bloßen Enfleurage ist er wohl brauchbar; aber die Verflüchtigung des ätherischen Oeles bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitverwendung von Wasser, sowie die darauf folgende Verdichtung desselben in B wird mindestens nicht immer in praktisch verwendbarer Weise gelingen. Es dürfte also geraten sein, wenigstens eine mäßige Erwärmung in A, etwa durch eingelegte Heizschlangen für geschlossenen Dampf herbeizuführen.

Aus diesen Angaben über Vakuumapparate zur Gewinnung ätherischer Oele aus den Pflanzen geht die allgemeine Einrichtung eines solchen Apparates hervor, besonders, wenn man gleichzeitig die Erfahrungen berücksichtigt, welche man bei den sonst in der Technik benutzten Vakuumpfannen gemacht hat (z. B. in der Zuckersiederei). Es wird also zunächst die Retorte selbst wohl am besten nach Form der gewöhnlichen Vakuumpfannen, d. h. kugel- oder eiförmig, zu konstruieren sein. Dieselbe kann in Kupfer oder Eisen ausgeführt werden und muß Mannloch zum Einfüllen, wie zum Entleeren Heizröhren für geschlossenen und offenen Dampf, Ablaßventil, Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer enthalten. Die Rohmaterialien werden auf einem gelochten falschen Boden aufgeschüttet. Die Dämpfe entweichen durch Helm und Schnabel nach einem für sehr starke Kühlung (event. mit Kältemischung) eingerichteten Kondensator; die verdichteten Flüssigkeiten gelangen in eine Vorlage, welche entweder das gesamte Kondensationsprodukt aufnimmt oder besondere Vorrichtungen besitzt um die Destillate während der Arbeit ohne Eindringen von Luft abzulassen. Jedenfalls muß sie gestatten, daß Wasser und Oel sich scheiden und gesondert abfließen. An die Vorlage endlich wird sich eine kräftig wirkende Luftpumpe beliebiger Konstruktion anschließen. Der ganze Apparat muß luftdicht schließen und genügend stark konstruiert sein, um dem Drucke der Außenluft widerstehen zu können. Auch dürfte unter Umständen angezeigt sein, die Luftpumpe als Saug- und Druckpumpe zu gestalten und sofort auf die Retorte folgen zu lassen, so daß die Dämpfe von der Pumpe angesaugt und in den Kühler gepreßt werden. Hierdurch würde die Kühlung von Dämpfen geringen Druckes wegfallen und die gewöhnliche Anordnung der Vorlage in Weise der Florentiner Flasche ermöglicht werden. Obwohl nicht ausschließlich für Gewinnung ätherischer Oele berechnet, sonderm im allgemeinen zur Destillation höher siedender Flüssigkeiten im luftleeren Raume bestimmt, bietet doch der in **Fig. 44** und **45**, **Taf. V**, wiedergegebene Vakuumapparat von C. Heckmann in Berlin (D. R. P. 24092 v. 21. Jan. 1883) Gelegenheit in einem speziellen Falle die soeben ausgesprochenen allgemeinen Grundsätze bezüglich der Einrichtung eines solchen Apparates zu erläutern. Es bedeutet A die Retorte, B das Vorratsgefäß für die zu destillierende Flüssigkeit, C den Kühler, D die Vorlage, E die Luftpumpe, F einen zweiten Kühler und G ein Sammelgefäß. Es sei zunächst die Einrichtung und der Betrieb des Apparates geschildert, so wie

letzterer in den **Fig. 44** und **45** gezeichnet ist, worauf diejenigen Aenderungen genannt werden sollen, welche sich für Gewinnung ätherischer Oele aus den Pflanzenstoffen empfehlen würden.

In das Gefäß B wie in die Retorte A wird die zu destillierende Flüssigkeit eingefüllt, bezüglich auf den Siebboden H der Retorte schüttet man durch das Mannloch I die Pflanzen auf und bedeckt sie mit Wasser, während man in gleicher Weise B mit Wasser oder dem Kondenswasser aus G beschickt. Alsdann heizt man die beiden Schlangenrohre M und N von L aus an, während K zum Ableiten des Abdampfes dient; oder, falls die eine Schlange offen, die andere geschlossen ist, dient z. B. L für die eine und K als Dampfzulaßventil für die andere Schlange. Aus dem Helme der Retorte O ragt das Vakuummeter P heraus, welches nunmehr in Thätigkeit gelangt, da man jetzt die Luftpumpe E in Gang bringt. Ein Thermometer gestattet, die Temperaturverhältnisse in A zu verfolgen; die Schaugläser Q und Q' lassen die Betrachtung des Innenraumes von A auch während der Arbeit zu. Sollte mit Wasser destilliert werden und der Wasserstand in A zu tief sinken, so braucht man bloß den Hahn R zu öffnen und sofort wird aus B Wasser angesaugt. Die Retorte ist schließlich noch mit einem Probierhahn versehen. Durch S entweichen die Dämpfe nach dem Kühler C, welcher nach Weise der Röhrenkühler konstruiert ist. Das Kühlwasser strömt von T nach U durch die engen Röhren a, während die Dämpfe aus der Retorte in den Raum um die Röhren a eintreten und an letzteren verdichtet werden. Das Destillat fließt bei V nach der Vorlage D ab. Diese Vorlage ist mit dem Flüssigkeitsanzeiger W und dem Lufthahn b versehen; in V ist der Hahn c eingeschaltet. Aus dem Deckel von D geht das Rohr X mit dem Hahne d nach der Luftpumpe E. Letztere ist eine Trockenpumpe mit sehr kleinen schädlichen Räumen, welche überdies noch ausgefüllt werden müssen. Beide Seiten der doppelt wirkenden Luftpumpe sind nämlich mit besonderen kleinen Saug- und Druckventilen verbunden; diese Ventile stehen mit einem kleinen, Glycerin enthaltenden Gefäße in Verbindung. Bei jedem Hube saugt nun die Pumpe etwas Glycerin auf und zwar etwas mehr als nötig ist, um bei der Rückkehr des Kolbens den Ueberschuß wieder in das Gefäß zu drücken. Da die Pumpe so gebaut ist, daß der Austritt aus den Saug- und Druckventilen oben geschieht, so füllt das Glycerin bei rückkehrendem Kolben alle schädlichen Räume vollkommen aus. Die Pumpen erzeugen eine Luftleere von 720 mm und kosten je nach der Größe 1050 bis 2450 Mark (z. B. bei einem Kolbendurchmesser von 200 mm und einem Kolbenhub von 500 mm 1650 Mark). X' führt zu dem Saugventil beim Aufgang, X'' zu demjenigen für Niedergang des Kolbens. Ist D genügend gefüllt, so schließt man die Hähne c und d, öffnet dagegen den Lufthahn b und den Hahn e am Ablaßrohre Y, worauf sich der Inhalt von D nach dem Sammelgefäße G entleert. Letzteres besitzt ein Sicherheitsventil f und einen Entleerungshahn g und steht durch Rohr z mit Hahn h in Verbindung mit dem Kühler F. Derselbe ist kleiner, als l, sonst aber ebenso eingerichtet, und wird vorteilhaft mit Eiswasser gekühlt, welches von i aus ein- und bei k austritt. Die Anordnung dieses zweiten Kühlers hat folgenden Grund. Die Luftpumpe saugt aus D kleine Mengen von Dämpfen des Destillats an, welche beim Ausblasen aus E verloren gehen würden; deshalb werden sie vom Druckventile des Kolbenniedergangs durch l' und von dem des Aufgangs aus durch l'', dann durch l in den Kühler F gedrückt und hier von neuem verflüssigt. Sie gehen dann durch z nach G. Dieses Gefäß hat so großen Inhalt, daß die eingeblasene Luft, ehe sie ins Freie tritt, das Gefäß sehr langsam durchstreicht und hierbei alle noch schwebenden Tröpfchen fallen läßt. Beim geringsten Ueberdruck öffnet sich f.

Der Apparat ist in seiner Einrichtung erheblich abhängig von dem zu destillierenden Material, auch in Hinsicht des Heizmittels. Deshalb muß man für jede Anwendung desselben eine andere, besonders dafür passende Kombination wählen. Im ganzen ist die gezeichnete Anordnung aber für Gewinnung wie für Rektifikation ätherischer Oele wohl geeignet. Nur dürfte sich für G eine andere Konstruktion eignen, welche sich mehr den Formen der Florentiner Flasche anschließt, also ein getrenntes Ablassen des wässerigen Destillates und des flüchtigen Oeles zuläßt. Auch wäre vielleicht die folgende Anordnung für das Ablassen des Destillates aus D mehr zu empfehlen als

die angegebene: Von X her zweigt ein Rohr mit Hahn nach G ab. Soll D entleert werden, so schließt man d und h, öffnet den Hahn an der genannten Abzweigung und e und saugt nunmehr den Inhalt aus D nach G, ohne gezwungen zu sein, in D durch b Luft einzulassen. Bemerkt sei endlich noch, daß man mit Kesseldampf von 6 Atm. Druck in dem Apparate Flüssigkeiten verdampfen kann, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 230° sieden.

## 5. Die Wässer des Destillates.

Wie schon an verschiedenen Stellen im vorhergehenden betont worden ist, enthalten die Wässer des Destillates stets noch gewisse Mengen von ätherischem Oele. Man gewinnt das darin enthaltene Oel in der Weise, daß man das Wasser wiederholt der Destillation unterwirft, wohl auch unter Zugabe von Kochsalz, welches die Lösefähigkeit des Wassers für Oel vermindert und den Siedepunkt erhöht. Jedenfalls fängt man bei dieser wiederholten Destillation immer den ersten Anteil des Destillates gesondert auf, da dieser am reichsten an ätherischem Oele ist. In der Regel arbeitet man jedoch so, daß man das Wasser des Destillates fortgesetzt in die Retorte zurückfließen läßt und auf diese Weise rektifiziert; denn die Menge des Oeles, welche aus den Pflanzen abgetrieben wird, nimmt natürlich fortgesetzt ab, bis sie schließlich gleich Null geworden ist, so daß nunmehr bloß noch aus dem zurückgelaufenen Destillatwasser ätherisches Oel sich verflüchtigt. Auch dieses ist schließlich abgetrieben, und das Wasser des Destillates läuft geruch- und geschmacklos ab, was das Ende der Destillation anzeigt. Eine andere Methode, Verluste an ätherischem Oele durch Lösung desselben im Wasser zu vermeiden, ist die eigentliche Kohobation, bei welcher man das Wasser des Destillates so lange mit frischem Pflanzenmaterial destilliert, bis es sich schließlich mit ätherischem Oele völlig gesättigt hat und nunmehr als wohlriechendes Wasser in den Handel gebracht werden kann Das so erhaltene Präparat riecht ungleich feiner als ein durch Schütteln von Wasser mit ätherischem Oele dargestelltes wohlriechendes Wasser.

Etwas umständlich, aber unter Umständen auch verwendbar, ist die von Groves angegebene Methode, aus den Wässern der Destillation das ätherische Oel abzuscheiden. Man setzt den Wässern ein Achtel ihres Volumens an reinem Olivenöl zu, mischt Pottaschelösung ein und rührt oder schüttelt kräftig durcheinander. Hierdurch emulgiert man das Olivenöl mit dem Destillatwasser. Man neutralisiert nun die Pottasche vorsichtig durch eine Säure, was die völlige Ausscheidung des Oeles aus der Emulsion zur Folge hat; das Oel hat sich aber auch mit allem ätherischen Oele beladen, so daß man jetzt das Wasser ablassen kann. Das Olivenöl wird schließlich mit Alkohol ausgeschüttelt, der kein Olivenöl, wohl aber alles flüchtige Oel auflöst (Wiecks deutsche Gewerbezeitung 29, 1864, S. 264).

Die Gewinnung des ätherischen Oeles aus der alkoholischen Lösung kann alsdann bei Verwendung von absolutem Alkohol durch Abdestillieren des letzteren geschehen. Hat man aber wässerigen Alkohol benutzt, so läßt sich auch das Verfahren von J. Traube und G. Bodländer (D. R. P. 41207 vom 20. Febr. 1887) anwenden, nach welchem man die weingeistige Lösung des flüchtigen Oeles mit Soda, schwefelsaurem Ammon oder ähnlichen Salzen sättigt oder auch die Mischung in eine Lösung jener Salze ausgießt. Hierbei entstehen zwei Schichten, deren obere das

flüchtige Oel enthält. Der Gehalt der alkoholischen Lösung an Wasser und flüchtigem Oel darf nur 20 Prozent betragen; auf 40 l einer solchen Lösung ist 1 hl Wasser zu nehmen, in welchem 30 bis 40 kg kalcinierte Soda oder ebensoviel Ammoniumsulfat gelöst sind. Am besten gießt man die weingeistige Lösung in diejenige des Salzes und hält die Temperatur von 20 bis 40° C. fest. Die obere Schicht wird wiederholt von neuem in gleicher Weise behandelt, bis sie fast alkoholfrei ist; den Rest des Alkohols entfernt man dann — wie die Patentschrift sagt — „in bekannter Weise", d. h. also doch wohl durch Destillation. Die untere Schicht wird der Destillation unterworfen und liefert einen wässerigen Weingeist, sowie als Rückstand alles verwendete Salz, das stets von neuem benutzt werden kann. Uebrigens sind in gleicher Weise, wie die schon angeführten Salze, auch Pottasche, Natrium-, Magnesium- oder Zinksulfat, Natriumphosphat, Aetznatron, Aetzkali und Alaun brauchbar. — Das Verfahren soll hauptsächlich zur Gewinnung von fuselfreiem Sprit dienen (das Fuselöl verhält sich wie ätherisches Oel), daher man für Ausscheidung von flüchtigem Oel einen fuselfreien Spiritus benutzen muß.

Schließlich sei bemerkt, daß nach O. Hautz die Destillatwässer der Kamille wie des Majorans sauer reagieren, weil sie Essigsäure erthalten. G. Wunder hat in den Wässern von der Destillation der Kardamomen, des Wurmsamens und Fenchels ebenfalls Essigsäure, und in den Wässern der Darstellung von Römisch-Kamillenöl, Essig-, Butter- und Baldriansäure, sowie vermutlich auch Propionsäure nachgewiesen (Journ. f. praktische Chemie 64, 1885, S. 499). Auch sonst noch kommen häufig sauer reagierende Destillationswässer vor, bei deren Rektifikation man wohl thut, für vorherige Neutralisation mit Kalk oder Soda zu sorgen, einmal, weil die Säuren die metallenen Blasen angreifen, dann auch, weil die genannten Säuren flüchtig sind und also immer wieder mit abdestillieren; die bei der Neutralisation entstandenen Salze thun dies natürlich nicht.

## 6. Kühler und Vorlagen der Destillierapparate.

Eine Hauptbedingung für erfolgreiche Anwendung der Destillation zur Gewinnung ätherischer Oele liegt in guter Kühlung der hierbei entstehenden Dämpfe. Man muß also dafür sorgen, daß die Dämpfe eine genügend lange Kühlfläche von genügend niedriger Temperatur vorfinden, so daß die kondensierten Produkte kalt aus dem Kühler abfließen. Es sei nochmals daran erinnert, daß Dämpfe von der Destillation im Vakuum stärker gekühlt werden müssen, als solche von gewöhnlichem Drucke, daß hierbei also das Kühlwasser kälter oder die Kühlfläche größer sein muß, als unter anderen Umständen. — In einigen Fällen darf man das Kühlwasser übrigens nicht kalt, sondern nur lau anwenden; da nämlich, wo das ätherische Oel so stearoptenreich ist, daß es andernfalls schon im Kühler Stearopten abscheiden und somit die Rohre verstopfen würde (Anis-, Fenchel-, Rosenöl u. s. w.).

Die Kühlapparate, welche man bei der Destillation der ätherischen Oele benutzt, sind fast ausnahmslos auf Wasserkühlung berechnet und so eingerichtet, daß die Bewegung der Dämpfe im Kühler und des Wassers im Kühlmantel eine entgegengesetzte ist (Gegenstromprinzip). Den einfachen Liebigschen Kühler zeigen die **Fig. 1** und **3, Taf. I.** Derselbe ist allerdings in solcher Einfachheit für den Großbetrieb nicht verwandbar; man muß dann wenigstens eine Reihe solcher Kühler miteinander verbinden, wie dies **Fig. 38, Taf. IV**, und noch deutlicher die **Fig. 46, Taf. V**, zeigen. Die geraden Teile a der zickzackförmigen Kühlröhre sind vom Mantel-

rohre c umgeben und schwach abwärts geneigt; sie stehen untereinander durch die gebogenen Röhren b in Verbindung. Von d aus läßt man das kalte Wasser in das unterste Mantelrohr gelangen, welches nun durch kurze Rohrstücke m links und rechts vom Gerüst am oberen Ende des ersten Mantels stets in das untere Ende des zweiten übertritt und schließlich oben bei f abfließt, oft mit Temperaturen von 70 bis 80° C. Die Kniestücke b sind durch Verschraubungen sowohl mit dem Mantel wie mit den geraden Kühlröhren verbunden. Löst man diese Verschraubungen, so kann man die Kniestücke abnehmen und die Innenröhren herausziehen und reinigen, was von großem praktischen Vorteile ist.

Ueber die Dimensionen eines kombinierten Liebigschen Kühlers sind (nach Stohmann) die folgenden Angaben zu machen. Für eine cylindrische Retorte von 2 m Höhe und 1 m Durchmesser (wie **Fig. 25**), braucht man neun kupferne Kühlrohre von 2 cm Weite und 1,5 bis 2 m Länge, so daß der ganze Kühler eine Länge von 13,5 bis 18 m besitzt. Das Mantelrohr ist aus Eisen gefertigt und besitzt 3 cm lichte Weite. Aus der Erwärmung der nicht ummantelten Kniestücke kann man auf den Fortschritt und Grad der Kühlung schließen.

Diese Kühler verlangen ununterbrochenen Wasserzufluß, aber kühlen bei mäßigerem Wasserverbrauch unter Umständen besser als die Schlangenkühler, deren man sich gewöhnlich bedient. Solche Schlangenkühler sind bereits in den **Fig. 21, 24, 35, 36** und **41** wiedergegeben, so daß auf nochmalige bildliche Darstellung eines solchen Apparates verzichtet werden kann. Eine Kühlschlange aus Kupfer, Eisen oder anderem Metall ist in ein Faß, den Kühlbottich, gelagert, so daß das obere und untere Ende der Schlange aus dem Fasse hervorragt. Die Dämpfe treten oben in die Schlange ein, die Kondensationsprodukte fließen unten in die Vorlage ab. Das Kühlwasser wird vom Boden des Fasses aus eingeleitet und fließt oben ab. Die Wandungen der Schlange dürfen keine zu große Neigung haben, einmal um ein zu schnelles Entweichen von Dämpfen, die schwerer als Luft sind, zu vermeiden, dann auch, um bei verhältnismäßig geringer Höhe eine große Kühlfläche zu haben. Mitunter läßt man die Schlange nach dem Ende zu sich in ihrem Querschnitt verjüngen, weil dort die Dämpfe ja in der Hauptsache schon verdichtet sind und somit nicht mehr den Raum beanspruchen, wie im oberen Teile; bei gleichbleibendem Querschnitt der Schlange wird infolgedessen von unten her die Luft einströmen, was nicht vorteilhaft ist. — Die gewöhnlichen Schlangenkühler lassen sich nicht besonders bequem reinigen, weshalb man namentlich früher im Kühlfasse liegende Zickzackrohre anwendete, deren Umbiegungsstellen aus den Wandungen des Fasses hervorragten und durch einen zum Zwecke der Reinigung leicht lösbaren Verschluß versehen waren. Eine solche Einrichtung zeigt der Kühler bei **Fig. 18, Taf. II.** Der Uebelstand dieser Konstruktion liegt in der Schwierigkeit die Stutzen des Zickzackrohres in den Wandungen des Kühlfasses dicht zu halten; auch ist die Kühlfläche bei diesen Apparaten viel geringer als bei den Schlangenkühlern. Bemerkt sei, daß man im letzteren Falle auch den Weg des Kühlwassers im Kühlfasse durch horizontale Scheidewände regeln kann, welche abwechselnd auf der linken und der rechten Seite Ausschnitte haben, durch welche einerseits die Schenkel des Zickzackrohres gehen, andrerseits aber auch das vom Boden eingelassene Kühlwasser nach oben steigt. Es wird durch diese Anordnung an Kühlwasser gespart und bessere Kühlung erreicht. — Mitunter benutzt man auch Mantelkühler, wie sie von Gädda angegeben worden sind. Derartige Apparate

sind in **Fig. 28, 31** und **33, Taf. III**, skizziert. Sie bestehen in der Hauptsache aus einem Doppelcylinder, dessen Mantelraum (Raum zwischen der Außenseite des inneren und der Innenseite des äußeren Cylinders) mit dem Dampfzuführungsrohr oben in Verbindung steht, während die kondensierten Flüssigkeiten unten aus dem Mantel ablaufen. Der Doppelcylinder steht im Kühlfasse, und das Kühlwasser steigt von unten nach oben, sowohl außerhalb der Außenfläche des äußereren wie innerhalb der Innenfläche des inneren Cylinders. Wird der Abstand der beiden Cylinder voneinander recht gering genommen, am besten oben etwas größer als unten, so erzielt man eine gute Kühlung der Dämpfe. Man kann die Kühlfläche noch besser ausnutzen, wenn man die Dämpfe (wie in **Fig. 33** angedeutet) zwingt, im Mantel den Weg einer Schraubenlinie bis unten zu durchlaufen. Der Apparat hat auch einen Nachteil, nämlich den, daß er sich schlecht reinigen läßt. Mitscherlich hat deshalb eine Modifikation an ihm angebracht, welche gestattet, den inneren Cylinder herauszuheben (Mierzinski); doch scheint der ganze Apparat zur Zeit seltener benutzt zu werden. — Dagegen kommen sehr häufig Röhrenkühler in Anwendung. Bereits in **Fig. 44, Taf. V**, ist ein solcher gezeichnet, bei dem das kalte Wasser durch enge Röhren strömt, die Dämpfe jedoch in den umgebenden Mantel eintreten. Gewöhnlich wählt man die umgekehrte Anordnung des Kühlers. Ein solcher ist in **Fig. 47, Taf. V**, dargestellt, in der Ausführung, wie ihn die Fabrik von Schimmel und Komp. benutzt (nach Stohmann). Die Dämpfe aus der Retorte treten bei A ein und werden durch die Siebplatte a gleichmäßig auf ein Bündel von 81 oben und unten offenen Kühlröhren B verteilt. Letztere stehen in dem gemeinsamen Wassermantel C und sind oben in die Platte D, unten in die Platte D′ wasserdicht eingezogen. Das Destillat fließt bei E ab. Bei F tritt das Kühlwasser ein und wird durch einen Kanal b rings um den Mantel verteilt, worauf es durch 24 Oeffnungen c in den Mantel fließt. Nachdem es die Rohre umspült und gekühlt hat, gelangt es bei G zum Austritt; es ist hier fast siedend heiß, was auf sehr gute Ausnutzung schließen läßt, da das Destillat kalt abfließt.

Ueber die Dimensionen des Apparates geben folgende Zahlen Aufschluß: 81 Kühlröhren von 9,5 mm lichte Weite, 13 mm äußerem Durchmesser und 600 mm Länge; 1,83 qm wasserbenetzte und 1,33 qm dampfberührte Fläche. Aeußerer Durchmesser des Wassermantels 215 mm; lichte Weite desselben 195 mm. — C. Heckmann hat sich eine Aenderung dieses vertikalen Röhrenkühlers patentieren lassen (D. R. P. 39557 v. 16. Sept. 1886), welche vielleicht bei Rektifikationen einen gewissen Wert haben kann (sie ist für Rektifikation von Sprit, Aether, Essig u. s. w. bestimmt). Derselbe läßt nämlich den Dampf unten in die Kühlröhren, das Wasser oben in den Mantel eintreten. Hierdurch wird erreicht, daß die hauptsächliche Kondensation im oberen Teile der Röhren stattfindet, das Kondensationsprodukt aber den warmen Dämpfen entgegen nach unten fließt und durch letztere einer Dephlegmation unterworfen wird, d. h. es werden mit den aufsteigenden heißen Dämpfen sich immer die leichtest flüchtigen Anteile des Kondensationsproduktes wieder verflüchtigen. — Auch des Kühlapparates mit doppeltem Röhrensystem von L. Hartung sei gedacht (D. R. P. 44091 v. 24. Aug. 1887); wiewohl die Patentschrift immer von zu kühlender Flüssigkeit spricht, läßt sich das Prinzip des Kühlers zweifellos auch für Verdichtung von Dämpfen verwenden. In **Fig. 48, Taf. V**, bedeutet a den Eintritt der Dämpfe, welche sich zunächst in der oberen Kammer b verteilen und hierauf abwärts durch den möglichst engen Zwischenraum zwischen den Außenwandungen der Röhren c und den Innenwandungen der Röhren d streichen. Die verdichtete Flüssigkeit sammelt sich in der unteren Kammer e an und fließt von hier durch f in die Vorlage. Das Kühlwasser tritt bei g ein und geht durch h in den äußeren Kühlraum i, durch k in den Raum l und von hier aus durch die Rohre c

nach oben. Somit wird der Dampf in den ringförmigen Raum um c sowohl von außen wie von innen gekühlt. Der Abfluß des Kühlwassers erfolgt oben durch m.

Die **Vorlagen** der Destillierapparate für Gewinnung flüchtiger Oele haben einen doppelten Zweck zu erfüllen. Sie sollen nämlich erstens das dem Kühler entströmende Destillat aufnehmen und zweitens es so lange absitzen lassen, bis sich Oel und Wasser getrennt haben. Aus diesen Forderungen geht hervor, daß die Größe der Vorlage von der Schnelligkeit der Destillation, ihre übrige Einrichtung aber davon abhängt, ob das Oel spezifisch leichter oder schwerer als Wasser ist. Bei sehr schneller Destillation sind große Vorlagen nötig, weil in diesem Falle in der zur Scheidung von Oel und Wasser nötigen Zeit mehr Destillat aus dem Kühler ausströmt. Bei Oelen leichter als Wasser muß für Wasserablauf von unten, bei solchen schwerer als Wasser für den Ablauf des Wassers von oben aus gesorgt werden, beide Male jedoch so, daß erst nach einiger Zeit der Ruhe das Wasser abzulaufen anfängt. Endlich ist man in den meisten Fällen gezwungen, das Wasser von neuem in einer Vorlage aufzufangen, weil es beim Stehen nochmals geringere Mengen ätherisches Oel ausscheidet.

Die gewöhnliche Form der Vorlage ist die der **Florentiner Flasche**. Dieselbe ist bereits in den **Fig. 1, 18, 24, 28, 31, 33, 35** und **39** wiedergegeben und in den **Fig. 49** und **50, Taf. V**, abermals gezeichnet. Das Destillat läuft in die Flasche oder den Cylinder ein und sammelt sich hier an, wobei Scheidung des flüchtigen Oeles vom Wasser des Destillates stattfindet. Ist das Oel leichter als Wasser, so muß die Form von **Fig. 49** gewählt werden; es wird alsdann das Wasser durch das vom Boden aus aufsteigende, oben aber abwärts gekrümmte Rohr auslaufen, sobald es ungefähr bis zu der in der Flasche eingezeichneten unteren Linie steht.

Der Flüssigkeitsstand in dem seitlichen Rohre und der Flasche kann nicht gleich hoch sein; vielmehr wird die Flüssigkeit in der Flasche höher stehen müssen, weil hier das ätherische Oel dem Wasser aufschwimmt. Das Gesetz von den kommunizierenden Röhren verlangt aber, daß bei Füllung der Röhren mit derselben Flüssigkeit letztere in beiden Röhren gleich hoch steht, bei Füllung der Röhren mit Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischem Gewichte Gleichgewicht eintritt, sobald die Höhen der Flüssigkeitssäulen ihren spezifischen Gewichten umgekehrt proportional ist. Nehmen wir die Höhe der Abflußröhre zu 15 cm und die Dichte des ätherischen Oeles zu 0,95 an (etwa Kümmelöl), so würde Gleichgewicht eintreten, wenn in der Abflußröhre das Wasser 15 cm hoch stände, dagegen in der Flasche 9,3 cm hoch Wasser und darüber 6 cm hoch ätherisches Oel sich befänden; dann wäre nämlich 15 minus $9{,}3 = 5{,}7$ cm Wassersäule durch 6 cm Oelsäule getragen, was dem angeführten Gesetze entspricht. (Dichte des Wassers zur Dichte des Oeles gleich Höhe des Oeles zur Höhe des Niveauunterschiedes vom Wasser, oder in Zahlen $1 : 0{,}95 = 6 : 5{,}7$).

Für Oele, welche schwerer als Wasser sind, ist dagegen die Einrichtung nach **Fig. 50** bestimmt, bei welcher das Destillat sich in einem Cylinder ansammelt, das Oel zu unterst, das Wasser darüber, und letzteres schließlich durch die obere seitliche Oeffnung abfließt. Hierbei ist allerdings zu empfehlen, daß man das Destillat durch ein Trichterrohr bis auf den Boden des Cylinders einlaufen läßt, damit es nicht etwa oben direkt durch das seitliche Rohraus fließen kann.

Recht bequem, weil für Oele leichter, wie schwerer als Wasser verwendbar, ist die in **Fig. 51, Taf. V**, wiedergegebene Vorlage. Ist das Oel leichter als Wasser, so wird der Tubus a der Flasche A mit Stopfen und Hahnenrohr verschlossen, während b einen Stopfen mit aufsteigendem Rohre erhält, wie es die Figur zeigt. Soll das ätherische Oel abgelassen werden, so braucht man nur das Rohr an b zu verschließen und soviel Wasser A einzugießen, daß das untere Niveau der Oelschicht an den unteren Rand der

Hahnenröhre zu liegen kommt, worauf man durch Oeffnen des Hahnes das Oel ablassen kann. Für Oele schwerer als Wasser wird dagegen Tubus b durch Stopfen mit Hahnenrohr und Tubus a durch Stofen mit einfachem horizontalen, rechts etwas nach unten gebogenem Abflußrohre verschlossen, worauf man das Destillat durch einen Trichter bis an den Boden von A einlaufen läßt. Soll das Oel abgelassen werden, so hat man nur den Hahn am Rohre in b zu öffnen. Auch bietet die Flasche den Vorzug, nicht so zerbrechlich zu sein, wie gewöhnliche Florentiner Flaschen, weil bei ihr keine angeschmolzene Röhren vorhanden sind (Stohmann). —

Für sehr geringe Mengen von ätherischem Oele mit geringerem spezifischem Gewichte als Wasser empfiehlt sich die in **Fig. 52, Taf. V**, wiedergegebene Einrichtung, bei welcher man das Destillat durch den Trichter a zunächst in eine oben weitere, unten engere Glasröhre b gelangen läßt, die in der eigentlichen Florentiner Flasche c steht. Hier vollzieht sich die Scheidung von Oel und Wasser schon in der Glasröhre, während das Wasser von unten in den Cylinder austritt und aus diesem oben bei d abfließt. Nach beendeter Destillation verschließt man das obere Ende der Röhre mit dem Daumen, hebt diese heraus und läßt nun zunächst das Wasser, dann das Oel, ausfließen wie aus einer Pipette (Mierzinski, Riechstoffe).

Bei Destillation größerer Massen von Rohstoffen pflegt man eine Reihe von Vorlagen terrassenförmig untereinander aufzustellen. Diese Vorlagen sind in der Regel als Blechcylinder gestaltet. Für Oele leichter als Wasser haben sie etwa 20 cm Durchmesser und 20 m Höhe. Am unteren Teile der Vorlage befindet sich das aufwärtssteigende Abflußrohr, welches etwa 5 cm unter dem oberen Rande der Vorlage horizontal seitwärts gekrümmt ist. Das Ausflußrohr der Vorlage I kommt gerade über die Einflußöffnung der etwas tiefer stehenden Vorlage II zu liegen, ähnlich wie dies **Fig. 37, Taf. IV**, zeigt. Man benutzt in der Regel 3 bis 4 solcher Vorlagen. In der ersten Vorlage erscheint das Destillat häufig noch milchig getrübt, aus der letzten Vorlage fließt aber das Wasser des Destillates klar ab und gelangt alsdann, wie schon mehrfach erwähnt, am besten in die Retorte zurück, um bei wiederholter Destillation die letzten Spuren von zurückgehaltenem Oel zu verlieren. Für Oele schwerer als Wasser verwendet man ebenfalls terrassenartig untereinander angeordnete Blechcylinder mit Schnauzen am oberen Rande. Aus den Schnauzen fließt das Wasser von Vorlage zu Vorlage ab (Stohmann).

Das aus den Vorlagen entnommene ätherische Oel scheidet beim Stehen in der Regel noch etwas Wasser, mitunter auch Schmutz u. dergl. aus. Man trennt es davon, indem man es mit einer Pipette absaugt oder in einen Scheidetrichter gießt (Trichter mit Hahn im Halse), der bei vorsichtiger Oeffnung des Hahnes die letzten Anteile der unteren Schicht ablaufen zu lassen gestattet. Für manche Zwecke eignet sich besonders die von Currier angegebene Scheidevorrichtung, bei welcher statt des Hahnes ein auf- und abschiebbares Glasröhrchen a vorhanden ist, welches am oberen zugeschmolzenen Ende eine kleine seitliche Oeffnung b besitzt (vergl. **Fig. 53, Taf. VI**). Man zieht das Rohr zunächst so tief in den Kork, daß diese Oeffnung vom Kork bedeckt ist, und füllt in das cylindrische Scheidegefäß das ätherische Oel ein. Hat die Scheidung stattgefunden, so bewegt man das Rohr vorsichtig so weit nach oben, daß seine Oeffnung etwas über den Kork hervorragt. Die schwere unten angesammelte Flüssigkeit fließt durch das Rohr ab; sobald die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten an die Oeffnung gelangt, zieht man das Rohr in den Kork zurück (Mierzinski, Riechstoffe).

## Drittes Kapitel.

# Die Gewinnung der flüchtigen Oele durch Pressung.

Die Methode der Pressung läßt sich nur für sehr ölreiche, frische Pflanzenteile verwenden und auch bei ölreichen Pflanzen nur dann, wenn das Oel in verhältnismäßig großen Behältern enthalten ist. Es ist dies z. B. der Fall bei den Schalen von Citronen, Orangen, Bergamotten u. s. w. Natürlich wird durch die Pressung nicht bloß das ätherische Oel, sondern auch der Pflanzensaft, Schleim u. s. w. zum Abfließen gebracht. Die Folge davon ist, daß man neben dem Oele eine wässerige, meist schleimige Flüssigkeit erhält, welche sich ziemlich schwer vom ätherischen Oele scheidet. Da übrigens, wenigstens Pressung in der Kälte vorausgesetzt, bei dieser Methode das Oel offenbar am wenigsten irgendwelchen verändernden Einflüssen unterliegt, so gewinnt man hierbei auch äußerst wohlriechende und feine ätherische Oele.

Zu der Methode der Pressung muß man das sog. Nadelverfahren (procédé de l'écuelle) rechnen, welches ausführlicher bei den Oelen der Aurantiaceen in der dritten Abteilung des Buches beschrieben ist. Hier sei der Vollständigkeit halber dasselbe in Kürze erwähnt. Nach Piesse bedient man sich bei diesem Verfahren des in **Fig. 54, Taf. VI**, wiedergegebenen Apparates. Derselbe besteht aus der Zinnschüssel A (Durchmesser 20 cm), welche sich nach der Mitte zu vertieft und hier in das unten geschlossene 10 bis 15 cm lange und 2 cm weite Rohr C übergeht. Bei B ist ein eiserner Schieber eingesetzt, welcher ein bequemes Entleeren von C gestattet, sobald man ihn herauszieht. Am Boden der Schüssel sind zahlreiche spitze und starke Messingnadeln befestigt, welche ungefähr 1 cm aufragen und in fünf Reihen angeordnet sind, ungefähr 150 an der Zahl. Soll nun z. B. mit Hilfe dieses Verfahrens Citronenöl gewonnen werden, so nimmt der Arbeiter die Citrone und reibt sie gegen die Spitzen der Nadeln, wobei er sie fortwährend wendet. Die Nadeln reißen die Gefäße der Schale auf, in welchen das Oel sitzt, und letzteres fließt unter Mitwirkung des leichten Druckes, welchen der Arbeiter auf die Citrone ausübt aus, um sich in C anzusammeln. Sobald C gefüllt ist, wird B herausgezogen und das Gemisch von Citronenöl und wässerigem Saft in Klärgefäße abgegossen.

Zur eigentlichen Pressung bedient man sich jedoch geeigneter mechanischer Pressen, meist solcher für Handbetrieb. Die zu pressenden Substanzen werden in einen starken Beutel von Hanf oder Roßhaar verpackt und die Beutel zwischen Platten oder besser in durchlöcherten Töpfen ausgepreßt, in welche ein Preßstempel eindringt. Häufig preßt man auch schon nach dem Nadelverfahren behandelte Schalen nach. Die Pressung muß so erfolgen, daß der Druck in der Presse langsam zunimmt, damit einmal das Oel Zeit zum Abfließen hat, dann aber auch dem zunehmenden Widerstande des auszupressenden Materiales ein größerer Druck entspricht. In Wirklichkeit wird also der Druck unter welchem die gepreßte Masse steht, gleich bleiben;

aber die aufgewendete Kraft wird mit dem Widerstande des Preßgutes wachsen müssen.

Von den vielen Arten der Pressen kommen nur wenige hier in Betracht. Es sind dies die Spindelpresse und seltener schon die hydraulische Presse.

Die Spindelpresse (**Fig. 55, Taf. VI**) besteht aus dem Preßtopfe A, der am besten aus Eisen und cylindrisch zu formen ist, mit dem Ablauf B und dem falschen gelochten Boden C. Für kleine Pressen beträgt die Höhe des Topfes 30 cm und der Durchmesser 15 cm; doch kommen auch Spindelpressen mit 50 kg Fassungsraum, also von etwa 50 cm Weite und 30 cm Höhe, vor. Auf C kommt das in ein Preßtuch eingeschlagene Pflanzenmaterial zu liegen; doch kann man unter Umständen das Einschlagen der Schalen auch weglassen, namentlich dann, wenn die Lochung von C sehr fein und dieser Boden mit einem Filtertuch überzogen ist. Ist die Beschickung beendet, so legt man die Preßplatte D auf dieselbe und preßt letztere durch Niederschrauben der Spindel E in den Topf. Die Zellen, welche das ätherische Oel einschließen, bersten, und das Oel fließt durch B in untergestellte Klärgefäße samt dem Pflanzensafte ab. Das Gestell der Presse kann in Holz oder in Eisen gearbeitet sein. Ist es sehr hoch, so läßt sich die Spindel nicht direkt von dem Handgriffe F aus in Bewegung setzen; man wählt dann die bei der in **Fig. 56, Taf. VI**, skizzierten Presse benutzte Einrichtung. Auch hier bedeutet A den Preßtopf und B den Ablauf, D die Preßplatte und E die Spindel. An letzterer befinden sich bei G rohrförmige Ansätze, in deren linkem der Arbeiter eine hölzerne Stange einschiebt. Indem er dieselbe von links nach rechts schiebt, alsdann herauszieht und wieder in die links befindliche Muffe steckt (oder umgekehrt), bewegt er die Spindel mit der Preßplatte nach oben oder unten in den Preßtopf. Letzterer zeigt hier eine besondere Einrichtung, insofern der Topf A als Siebtopf gestaltet ist. Das Oel spritzt hier also durch die Wandungen des Topfes und fließt an dem cylindrischen Schutzblech H nach unten in die den Topf umgebende Rinne I, sowie von hier aus nach B. Gestell und Topf sind aus Gußeisen hergestellt, letzterer kann innen emailliert werden.

Die hydraulische Presse hat ganz ähnliche Einrichtungen, ist aber zur Ausübung eines viel bedeutenden Druckes geeignet, weil man hier die Kraft nicht direkt auf die Preßplatte wirken läßt, sondern sich dabei des hydraulischen Druckes bedient. Die hydraulischen Pressen sind entweder stehende oder liegende. Für Zwecke der Gewinnung von flüchtigem Oele finden wohl nur stehende Pressen Anwendung; letztere können Topf-, Trog- oder Packpressen sein, unter welchen Arten wieder in Fabriken ätherischer Oele die Topfpressen am beliebtesten sind. Wir wählen daher eine Topfpresse zur Erläuterung für das Wesen der hydraulischen Pressen (vergl. **Fig. 57, Taf. VI**). Der Preßtopf D enthält Reihen a von Sieblöchern und wird mit dem zu pressenden Material gefüllt, gewöhnlich ohne daß man dasselbe in Tücher einhüllt. Er ist umgeben von dem Mantel E, gegen welchen bei der Pressung das Oel und der Pflanzensaft gespritzt werden. Die Flüssigkeit fließt an E herunter und sammelt sich in der Rinne an, aus der sie durch c in untergestellte Gefäße läuft. Der Preßtisch B besteht aus einem Stück mit dem Preßkolben A. Beim Aufgang des letzteren wird er samt Ablaufrinne c und Preßtopf D mit Mantel E gehoben, wobei der Preßholm F in das Innere von D eindringt und so die hierin enthaltenen Stoffe zusammenpreßt. Eiserne Stangen G verbinden den Preßcylinder C

mit dem Holme F. An den Tisch B schließt sich bei tiefster Stellung desselben ein Vorlegetisch an, um auf ihm Füllung und Entleerung des Topfes ermöglichen zu können; man zieht den Topf samt Mantel auf den Vorlegetisch, hebt den Mantel auf und kann nunmehr in den Topf gelangen.

Auch läßt sich im Vorlegetisch ein kreisrunder Ausschnitt anordnen, so daß die Entleerung von D von oben nach unten möglich wird. Die Preßtöpfe sind aus Flußeisen gefertigt, geschweißt, innen sauber geschliffen und außen abgedreht. Sie sind mit senkrechten quadratischen Stäben, um welche kräftige schmiedeeiserne Ringe warm aufgezogen wurden, armiert, um so dem Drucke guten Widerstand leisten zu können. Die Löcher des Preßtopfes sind konisch, innen enger als außen, wodurch der Abfluß des Oeles erleichtert und die Gefahr der Verstopfung vermindert wird (vergl. auch **Fig. 56**). Die Zahl der Löcher beträgt 4000 bis 8000, die Topfhöhe 500 bis 800 mm, die lichte Weite des Topfes 300 bis 480 mm. Der Durchmesser des Preßkolbens A wird zu 260 bis 450 mm gewählt.

Der Aufgang des Kolbens wird durch das Pumpwerk bewirkt, welches durch Rohr H mit dem Inneren des Preßcylinders in Verbindung steht. Die Pumpe selbst ist mit I bezeichnet. Sie besitzt den Pumpenkolben K, der durch das Hebelwerk LMN in Bewegung gesetzt werden kann, und den mit Ventil d verschlossenen Pumpenstiefel O, welcher im Wasserbehälter P steht. Beim Aufgang des Pumpenkolbens K öffnet sich d, während sich das im Injektionsrohre H angebrachte Druckventil m schließt. Es tritt also Wasser aus P nach O. Beim Niedergange von K schließt sich d und öffnet sich m; es geht also Wasser durch H nach C. Bei wiederholtem Aufgange öffnet sich stets von neuem d, während m sich schließt. Hierdurch wird der von dem Wasser in C ausgeübte Druck erhalten, und beim nächsten Niedergang von K findet Vermehrung des Drukes in C statt. Infolgedessen steigt der Kolben A allmählich, und die Pressung beginnt. Damit nicht bei zu starkem Drucke eine Sprengung von H und C eintritt, ist das Sicherheitsventil Q kurz vor dem Eintritt von H in C angeordnet. Das Gewicht an diesem Ventile ist so eingerichtet, daß es gehoben wird, wenn etwa die Hälfte des theoretisch zulässigen Maximaldruckes im Preßcylinder erreicht ist.

Nun ist aber nicht etwa bei N derselbe Druck auszuüben, der in D zur Geltung gelangen soll; vielmehr ist der auszuübende Druck ein sehr viel geringerer.. Wird auf eine Flüssigkeitsoberfläche von 1 qcm ein Druck p ausgeübt, so lastet nach physikalischen Gesetzen auf jedem anderen Quadratzentimeter Wandfläche dieses oder eines mit demselben kommunizierenden Gefäßes ebenfalls der Druck p. Ein Flächenstück von n qcm Oberfläche erleidet also den Druck n p. Wir haben es nun hier mit den beiden kommunizierenden Gefäßen C und O zu thun. Angenommen dieselben sind vollständig mit Wasser gefüllt und K mit dem Querschnitt von 1 qcm übt in O den Druck p aus, so wird A mit dem Querschnitte von n qcm den Druck $P = np$ aufnehmen. Beträgt dagegen der Querschnitt von K nicht 1, sondern a qcm, so übt die Flächeneinheit dieses Kolbens den Druck $\frac{p}{a}$ aus, weshalb dann $P = n\frac{p}{a}$ wird. Die Durchmesser der Kolben A und K in der Zeichnung stehen etwa im Verhältnisse 11 : 1, ihre Querschnitte also im Verhältnisse 95,033 : 0,7854 oder 121 : 1. Nehmen wir diese Verhältniszahlen als Flächeninhalte der Querschnitte in Quadratzentimetern an und setzen wir $p = 1000$ kg voraus, so würde A einen Druck von $P = 121\,\frac{1000}{1} = 121000$ kg erfahren. Um aber K mit der Kraft von 1000 kg wirken zu lassen, brauchen wir dieselbe keineswegs bei N zur Wirkung zu bringen; vielmehr erlaubt uns das Hebelwerk LMN auch diese Kraft noch weiter zu reduzieren. Nach den Hebelgesetzen (LN ist ein einarmiger Hebel mit dem langen Hebelarm LN und dem kurzen LM, sowie dem Angriffspunkt der Kraft p in M und der Kraft G in N, — beide Kräfte in gleicher Richtung wirkend) gilt die Proportion

$p : G = \overline{LN} : \overline{LM}$ aus der folgt $G = p \frac{\overline{LM}}{\overline{LN}}$. Hat A den Durchmesser 11 cm, K den Durchmesser 1 cm, so wäre in unserem Falle LN = 30 cm und LM = 4 cm. Sonach ergibt sich $G = 1000 \frac{4}{30} = 133{,}33$ kg. Wir könnten also bei Ausübung einer Kraft von 133,33 kg bei N einen Druck von 121000 kg bei A erzielen. — Nun finden aber beträchtliche Kraftverluste statt, so daß dieser Druck nicht wirklich auf das in D befindliche Material ausgeübt wird. Da ist zunächst der Reibung an der Liderung des Preßkolbens (R) zu gedenken. Diese Liderung wird in Form einer sog. Ledermanschette zwar mit größter Sorgfalt hergestellt, aber ohne Reibung läßt sie den Kolben A doch nicht gleiten. Weiter wirkt dem Drucke des Kolbens bei stehenden Pressen das Gewicht des Kolbens selbst, des Preßtisches, des Topfes samt Inhalt u. s. w. entgegen. Sonach bekommt man nur einen Teil der theoretischen Kraft bei Pressung des Materiales in D wirklich zur Geltung. — Weiter ist darauf hinzuweisen, daß die theoretische Leistung der Presse wächst, wenn der Querschnitt von A größer, der von K kleiner wird. Dagegen nimmt hierbei der Weg ab, welchen der Preßkolben pro Hub des Pumpenkolbens zurücklegt, und zur Pressung ist mehr Zeit und Arbeitskraft nötig. Man darf also nicht ins Unendliche mit Vergrößerung des Durchmessers von A und Verkleinerung desjenigen von K vorgehen, weil man damit auch die Arbeitszeit ins Unendliche vergrößern, die Nutzleistung also verkleinern würde.

Schließlich sei noch eine ziemlich häufig benutzte sogen. hydraulische Presse ohne Pumpwerk beschrieben, welche in **Fig. 58, Taf. VII**, skizziert ist. Allerdings darf man hierbei nicht an eine hydraulische Presse denken, bei der wirklich jeder Druckkolben fehlt; aber die Druckpumpe ist durch eine einfachere Einrichtung ersetzt.

Die Hauptteile der Presse bilden die beiden Cylinder A und B mit den Kolben C und D. Die Cylinder sind mit Glycerin gefüllt und durch den Kanal n (oder direkt) miteinander verbunden; die Kolben sind von verschiedenem Querschnitt (Preßkolben D beträchtlich größer als Druckkolben C) und genau abgedichtet. Der Preßkolben trägt den Preßtisch E mit Rinne a und Abflußrohr b; auf ihn kommt der gelochte Preßtopf F mit seinem (nicht gezeichneten) Schutzmantel zu stehen. Der Preßtopf oder Holm H ist durch Zugstangen G mit dem Preßcylinder verbunden; der Preßtisch wird an den Zugstangen geführt. Im Preßkopf ist die Mutter für die Spindel I mit dem Handrad K angebracht; die Spindel trägt unten eine Preßplatte L. Man beschickt den Preßtopf in gewöhnlicher Weise und bewegt nun mit Hilfe von KI die Preßplatte L thunlichst weit in den Topf F hinein. Jetzt hat man also die Wirkung einer gewöhnlichen Spindelpresse. Nunmehr treibt man durch Drehen der Kurbel N den Kolben C in den Cylinder A hinein und bewirkt hierdurch ein allmähliches Steigen des Kolbens B mit dem Preßtische E. Jetzt also tritt die Wirkung einer hydraulischen Presse auf. Genügt der so erhaltene Druck noch nicht, so bewegt man mit Hilfe von NM den Kolben C wieder völlig zurück und beginnt die ganze Arbeit von vorn. Ist die Pressung beendet, so schraubt man C und L zurück und hängt den Topf samt Inhalt mit Haken c an die Traversen d, worauf man durch Niederschrauben von L die Preßrückstände herausdrückt. Der Mangel dieser einfachen Anordnung liegt in dem langsamen Gange und der geringen Hubhöhe des Preßkolbens. Brinck und Hübner in Mannheim haben daher neben dem Preßcylinder zwei kleinere Druckcylinder mit je einem Kolben angeordnet. Man treibt zuerst den einen, dann den anderen Druckkolben hinein, bis das Monometer den gewünschten Druck (in der Regel 300 Atmosphären) anzeigt. Auch ordnet dieselbe Firma ein Alarmwerk an der Presse an, welches, sobald der höchste erlaubte Druck erreicht ist, in Thätigkeit tritt. Es ist die Beobachtung dieses Zeitpunktes natürlich von großer Wesenheit, da sonst Sprengung des Apparates droht; Sicherheitsventile, wie bei den gewöhnlichen hydraulischen Pressen lassen sich bei der eben besprochenen Einrichtung aber nicht anordnen, weil sie Glycerinverluste bedingen könnten, die unersetzlich wären, da das Pumpwerk fehlt.

Diese verhältnismäßig kurze Erörterung der Methode der Pressung dürfte bei der seltenen Anwendung, welche genanntes Verfahren findet, für

die Zwecke der Fabrikation ätherischer Oele genügen. Ausführlichste Besprechung findet die Oelgewinnung durch Pressung im ersten Teile dieses Werkes (S. 36—96; darunter hydraulische Pressen S. 47—96), wo auch die Theorie der hydraulischen Pressen eine sehr eingehende Erörterung erfahren hat. Wir verweisen also im übrigen auf genanntes Werk.

---

Viertes Kapitel.

## Die Gewinnung der flüchtigen Oele durch Extraktion.

---

Die flüchtigen Oele sind in einer Reihe von Flüssigkeiten löslich, welche ihrerseits ebenfalls, aber viel leichter flüchtig sind, als die ätherischen Oele. Man wird also eine derartige Auflösung leicht durch Destillation bei der Temperatur des Siedepunktes vom Lösungsmittel aufheben können, da hierbei letzteres abdestillieren und das Oel zurückbleiben wird. Auf diesen Thatsachen beruht die sogen. Extraktion des flüchtigen Oeles. Die genügend zerkleinerten Rohstoffe werden in einem geeigneten Gefäße mit dem Lösungsmittel übergossen. Nach einiger Zeit läßt man die entstehende Auflösung in eine Destillierblase ab und erwärmt bis zum Siedepunkt das Lösungsmittel. Letzteres verdampft und das ätherische Oel bleibt in der Blase zurück. Oder man benutzt statt dieser einfachsten Vorrichtung eine Reihe von Gefäßen, welche mit dem Pflanzenmaterial gefüllt sind und läßt das Extraktionsmittel durch sämtliche Gefäße laufen, ehe es in die Blase kommt, wobei immer der Inhalt des ersten Gefäßes erschöpft ist, wenn die Lösung aus dem letzten gesättigt abläuft. Als Lösungsmittel kommen in Frage: Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Methylchlorid, Petroleumäther u. s. w.

Um zunächst die verschiedenen Umstände bei der Extraktion erläutern zu können, sei ein einfacher Apparat für Arbeit im kleinen geschildert (man vergleiche auch Versuchsextraktion, S. 14), ähnlich dem von Askinson empfohlenen. Dieser Apparat besteht aus dem einfachen Eisenblechcylinder A, der innen verzinnt wird (vergl. **Fig. 59, Taf. VI**) mit dem unteren Ablaufhahn a, dem Deckel B und dem oberen Hahne c. Der Deckel ist dadurch auf A luftdicht aufgesetzt, daß ringsum den oberen Rand von A eine mit Wasser gefüllte Rinne C mit dem Ablaßhahn d läuft. In A befindet sich der durchbrochene Einsatz D, auf welchen man das zerkleinerte Pflanzenmaterial aufschichtet. Alsdann schließt man a und gießt das Extraktionsmittel auf, bis es die Pflanzen völlig überflutet. Der Deckel B wird in die Rinne gesetzt, C mit Wasser gefüllt, c geschlossen und nunmehr das Ganze 1/2 bis 1 Stunde sich selber überlassen. Nach dieser Zeit öffnet man c und läßt den Inhalt von A durch ab in einen einfachen Destillierapparat ab, wie **Fig. 1, Taf. I**, zeigt, nur daß man hier keine Florentiner Flasche als Vorlage bedarf. Man erwärmt das Wasserbad bis etwas über den Siedepunkt des Extraktionsmittels, worauf letzteres abdestilliert. In der Retorte bleibt das ätherische Oel zurück. Aber es enthält noch die

letzten geringfügigen Anteile vom Lösungsmittel aufgelöst. Diese sind recht schwer zu beseitigen. Auch entzieht das Extraktionsmittel häufig den Pflanzen noch andere Stoffe, als bloß das ätherische Oel, z. B. Fett, Harz, Farbstoff u. s. w. Alle diese Stoffe sind nicht flüchtig. Man muß daher der Extraktion eine Rektifikation des flüchtigen Oeles folgen lassen, indem man zunächst letzteres abdestilliert, wobei die nicht flüchtigen Extraktivstoffe im Rückstand bleiben, und dann aus dem Destillat durch Einblasen von Luft oder (nach Askinsons Vorschlag) von Kohlensäure die noch mit übergegangenen Reste vom Lösungsmittel verflüchtigt. Das Abdestillieren des Oels geschieht am besten mit Wasserdämpfen, also für Arbeit im kleinen aus einer Retorte mit der in **Fig. 2, Taf. I**, gezeichneten Einrichtung. Will man durch das abdestillierte Oel Kohlensäure blasen, so senkt man in dasselbe ein zinnernes Rohr mit Brause und leitet durch dasselbe reine Kohlensäure ein, welche man aus Marmor und Salzsäure entwickelt und erst durch Wasser, dann durch englische Schwefelsäure geleitet hat. Es ist möglich, daß die Kohlensäure geringe Oelmengen mit sich reißt, daher man sie aus dem Gefäß mit dem flüchtigen Oele auf den Boden eines gut gekühlten Gefäßes mit Wasserfüllung leitet; hier scheiden sich mitgerissene Oelbläschen wieder ab.

Aus den gemachten Bemerkungen ergeben sich alle Vorzüge und Nachteile der Extraktionsmethode. An sich muß sie als einfach und empfehlenswert erscheinen, da man sie ohne Erhitzung ausführen kann; auch das Abdestillieren des Lösungsmittels wäre noch nicht bedenklich, weil hierbei nur mäßige Temperaturerhöhung nötig ist. Nun kommen aber die beiden Hauptschwierigkeiten: erstens die Beseitigung der letzten Anteile des Lösungsmittels; zweitens die Beseitigung fremder Extraktivstoffe aus dem ätherischen Oele. Bestehen diese Extraktivstoffe aus Fetten, Harzen oder ähnlichen Stoffen, so kommt als dritter Uebelstand hinzu die Schwierigkeit, diese Rückstände vom ätherischen Oele zu befreien, welches sie hartnäckig festhalten. — Diesen drei erheblichen Mißständen der Extraktion gegenüber sind die übrigen, welche vorzugsweise in der Notwendigkeit liegen, den Apparat dicht schließend zu erhalten und alles Extraktionsmittel wieder zu gewinnen, von geringerer Bedeutung. Man ist zur Zeit noch nicht zu einer allgemeineren Anwendung der Extraktionsmethode gelangt, sondern verwendet sie in der Regel nur für Substanzen, welche arm an fremden Extraktivstoffen, namentlich Fetten und Harzen, dagegen sehr reich an ätherischem Oel ist, z. B. zur Gewinnung von Nelkenöl (Stohmann).

Wir wollen nun im einzelnen die Bedingungen verfolgen, welche bei der Extraktion zu erfüllen sind und dann einige Extraktionsapparate besprechen. Was zunächst das Extraktionsmittel angeht, so muß bedacht werden, daß dasselbe den Wohlgeruch des ätherischen Oels in keiner Weise beeinflussen darf, die nötige Lösefähigkeit für flüchtiges, womöglich keine für fettes Oel, Harz u. s. w. und endlich genügende Flüchtigkeit besitzen muß. Hierzu kommt, daß es billig in genügenden Mengen muß beschafft werden können, und daß es womöglich weder feuergefährlich, noch gesundheitsschädlich sein soll.

In der folgenden Tabelle sind die nötigen Angaben über alle etwa in Frage kommenden Punkte zusammengestellt.

| Extraktionsmittel | Chemische Formel | Geruch | Dichte | Siedepunkt in Grad C. | Preis für reines Extraktionsmittel in Mark | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 100 kg | 100 l |
| Schwefelkohlenstoff . | $CS_2$ | Eigentümlich ätherisch | 1,292 bei 0° | 46 | 60 | 77,52 |
| Alkohol . . . . | $C_2H_5OH$ | Geistig | 0,80625 bei 0°<br>0,79367 bei 15° | 78,3 | 96 prozentig; D = 0,8118 bei 15,6°<br>150 | 121,77 |
| Aether . . . . . | $(C_2H_5)_2O$ | Stark, belebend ätherisch | 0,736 bei 0°<br>0,702 bei 15,8° | 34,9 | D = 0,728<br>90 | 65,52 |
| Methylchlorid . . . | $CH_3Cl$ | Aetherisch | 0,9915 bei —25° | —23 | Verflüssigt; D = 0,9915<br>800 | 793,25 |
| Chloroform . . . | $CHCl_3$ | Süßlich ätherisch | 1,5266 bei 0° | 61 | 335 | 511,37 |
| Aceton . . . . . | $CH_3COCH_3$ | Erfrischend ätherisch | 0,8144 bei 0° | 56,3 | 240 | 122,79 |
| Petroleumäther . . | $C_6H_{14} + nC_{17}H_{16} + C_8H_{16}$ | Stark und eigentümlich ätherisch | 0,667 — 0,707 | 65—70 | 56 | 38,47 |
| Kanadol . . . . | wie Petroleumäther | | 0,65 — 0,7 bei 12° | 60 | 72 | 48,60 |
| Benzin . . . . . | $C_7H_{16} + nC_8H_{18}$ | | 0,707 — 0,722 | 80—100 | 45 | 32,16 |
| Benzol . . . . . | $C_6H_6$ | Charakteristisch aromatisch | 0,885 bei 15° | 80,5 | D = 0,88<br>160 | 140,80 |

Was den Preis des Extraktionsmittels anlangt, so ist zweifellos das Petroleumbenzin am billigsten; an zweiter Stelle steht der Petroleumäther. Dem Preis für 100 kg nach folgen sodann Schwefelkohlenstoff und Aether, dem Preise für 100 l nach, Kanadol und in beträchtlichem Abstande Aether und Schwefelkohlenstoff. Wenn wir von dem nur in dem Naudinschen Apparate verwendbarem Methylchlorid absehen ist Chloroform das teuerste Extraktionsmittel. Zieht man noch die Beschaffbarkeit des Lösungsmittels in Rechnung, so würden sich also die flüchtigeren Destillate aus Petroleum, der Aether und der Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel empfehlen. Betreffs der Lösefähigkeit des Extraktionsmittels stehen Schwefelkohlenstoff und Aether obenan; im allgemeinen mischen sich jedoch alle genannten Lösungsmittel in jedem Verhältnisse mit dem ätherischen Oele, und nur in der Geschwindigkeit, mit welcher sie das Pflanzenmaterial benetzen und durchdringen, bestehen Unterschiede. Dabei ist nun zu beachten, daß nicht absolut trockene Pflanzen von all den Extraktionsmitteln schlecht durchtränkt werden, welche sich nicht mit Wasser mischen. Mit Wasser mischen sich aber nur Alkohol und Aceton. Weiter ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß Harze, Fette, Farbstoffe der Pflanzen u. s. w. vom Extraktionsmittel nicht aufgenommen werden sollen. In dieser Richtung genügt kein Extraktionsmittel vollständig, am wenigsten Aether und Schwefelkohlenstoff, am besten Alkohol und Petroleumdestillat. Alkohol löst Fett so gut wie gar nicht in der Kälte auf; Petroleumäther, Kanadol und Petroleumbenzin lösen Farbstoffe, Glykoside, Harze u. s. w. kaum, Fette schwieriger als Schwefelkohlenstoff. Sonach wären die Destillate des Petroleums, in manchen Fällen Alkohol, den an sich besseren Lösungsmitteln, wie Aether und Schwefelkohlenstoff, vorzuziehen, zumal wenigstens die ersteren billiger sind. Was die etwaige Einwirkung des Lösungsmittels auf das flüchtige Oel anlangt, so ist eine solche nur etwa beim Schwefelkohlenstoff und Alkohol in chemischer Hinsicht möglich, insofern Schwefelkohlenstoff während der Destillation (also erst in der Wärme) nach Beobachtungen von Dullo, Fischer u. A. mitunter eine Zersetzung nach der Gleichung $CS_2 = CS + S$ erfährt, Alkohol aber auf etwa im Oele frei vorhandene Säuren esterifizierend einwirken könnte; durch Beimischung solcher Ester (Säureverbindungen des im Alkohol enthaltenen Radikals Aethyl $C_2H_5$) könnte der Geruch des flüchtigen Oeles verändert werden. Hierzu kommt weiter, daß Schwefelkohlenstoff nur im ganz reinen Zustande ätherisch, im unreinen dagegen unangenehm riecht. Aus diesen Gründen muß man Schwefelkohlenstoff als zur Gewinnung der flüchtigen Oele ungeeignet bezeichnen und wird ferner die Benutzung des Alkohols von der Art des zu gewinnenden Oeles abhängig machen müssen. Die Flüchtigkeit des Extraktionsmittels ist ebenfalls von hervorragender Wichtigkeit, da auf ihr die Möglichkeit beruht, das Oel aus der Lösung ohne Anwendung hoher Temperaturen zu gewinnen. Sehen wir vom Methylchlorid ab, so folgen sich die Extraktionsmittel nach dem Grade der Flüchtigkeit in der Reihe: Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Kanadol, Chloroform, Petroleumäther, Alkohol, Benzol, Petroleumbenzin. Danach wären Aether und Schwefelkohlenstoff am meisten, Benzol und Petroleumbenzin am wenigsten zu empfehlen. Andrerseits werden die Dämpfe der leicht flüchtigen Lösungsmittel auch schwieriger verdichtbar sein, als die der höher siedenden Extraktionsmittel. Man richtet sich deshalb am besten auf ein bei mittlerer Temperatur siedendes Lösungsmittel, etwa auf Petroleumäther, ein und verwendet den leichtest flüchtigen Aether nur dann, wenn es sich um ganz besonders wärmeempfindliche ätherische Oele handelt. Was die Feuergefährlichkeit der Dämpfe eines Extraktionsmittels anlangt, so kommen hierbei Entzündungstemperatur, Verbrennungswärme, spezifisches Gewicht und Temperatur des Dampfes in Frage. Derjenige Dampf, welcher sich am leichtesten entzündet und beim Verbrennen die größte Wärme entwickelt, wird natürlich am leichtesten Ursache zu einer Feuersbrunst sein. Der spezifisch schwerere Dampf wird schwerer bei Undichtheiten der Apparate in die Luft diffundieren und sich mit dieser mischen, als der leichtere Dampf; und ebenso wird höher erhitzter Dampf spezifisch leichter sein, als solcher von niedrigerer Temperatur. Da die Dämpfe der Extraktionsmittel im Gemisch mit Luft explosionsfähig sind, so wird auch die zur Verbrennung von 1 Volumen Dampf nötige Luftmenge von Bedeutung für Feststellung der Feuergefährlichkeit eines Extraktionsmittels sein; denn je weniger Dampf genügt, um mit Luft Explosivgemische zu geben, desto gefährlicher wird die betreffende Substanz sein. Es braucht z. B. 1 Vol. Schwefelkohlenstoffdampf 14,31 Vol. Luft, 1 Vol. Aether 28,62 Vol. Luft, 1 Vol. Petroleumäther 52,47 Vol. Luft u. s. w. Endlich ist für das Löschen eines Brandes des Lösungsmittels selbst wesentlich, ob sich dasselbe mit

Wasser mischt oder schwerer als Wasser ist; in beiden Fällen würde sich der Brand durch Aufgießen von Wasser löschen lassen. Zieht man alle diese Punkte in Betracht, so sind Schwefelkohlenstoff und Aether die gefährlichsten, Alkohol und Petroleumdestillate die ungefährlichsten unter den nach den vorausgehenden Besprechungen in Frage kommenden Extraktionsmitteln. Endlich sei noch der Gesundheitsgefährlichkeit mancher Dämpfe von Extraktionsmitteln gedacht: es sind dies der Dampf von Schwefelkohlenstoff (welcher Kopfweh, Erbrechen, Körperschwäche u. s. w. hervorruft), von Chloroform und von Aether (deren Dämpfe wenigstens Bewußtloßigkeit herbeiführen können).

Alles in allem genommen wird sich am meisten die Verwendung des Petroleumäthers als Extraktionsmittel empfehlen; in manchen besonderen Fällen sind auch Aether und Alkohol benutzbar.

Bezüglich der Extraktionsapparte ist auf folgende Punkte Rücksicht zu nehmen. Die Apparate müssen luftdicht verschließbar sein; sie müssen Ein- und Ablassen des Lösungsmittels wie der Lösung zulassen, ohne daß man sie öffnet; unter Umständen muß man sie heizen, in manchen Fällen zu Batterien kombinieren können. Nicht gleichgültig ist es, ob das Extraktionsmittel von oben oder von unten eintritt, falls es nicht längere Zeit im Apparate verweilt. Endlich muß man die Rückstände von der Extraktion gleich im Extraktor selbst von zurückgehaltenem Lösungsmittel befreien können.

Die Extraktion des ätherischen Oeles müßte eigentlich ganz in der Kälte vor sich gehen, da man hierdurch der Methode der Extraktion einen nicht unwesentlichen Vorteil vor derjenigen der Destillation sichern würde. Es wäre also nur nötig, das trockene Pflanzenmaterial im genügend zerkleinerten Zustande mit dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur zu übergießen und nach einiger Zeit die Lösung ab-, neues Extraktionsmittel auffließen zu lassen, bis das Rohmaterial erschöpft ist. Nun steigt aber die Lösefähigkeit der Extraktionsmittel mit wachsender Temperatur nicht unbeträchtlich, weshalb man häufig Extraktion bei mäßiger Temperaturerhöhung beliebt, z. B. für Petroleumäther bei 50 bis 60°. Damit hierbei nicht ein Ueberdruck im Extraktor entsteht, bringt man seinen Deckel in offene Verbindung mit einem stehenden Kühler, in welchem die entstandenen Dämpfe des Lösungsmittels wieder verdichtet werden; die verdichtete Flüssigkeit tropft in den Extraktor zurück. Weiter ist bei dem oben angeführten Verfahren der kalten Extraktion durch Verdrängung eine verhältnismäßig große Masse Extraktionsmittel notwendig, und die erhaltenen Lösungen sind ziemlich verdünnt. Man kann diesem Mangel in verschiedener Weise abhelfen. Zunächst kann man die Methode der Verdrängung, um die es sich hier handelt, so gestalten, daß man — je nach den Dichten von Oel und Lösungsmittel — das Extraktionsmittel in regelmäßigem langsamen Strome von unten oder oben zufließen läßt. Wird z. B. Petroleumäther von D = 0,687 angewendet, so wird die Lösung des Oeles stets spezifisch schwerer als das Lösungsmittel sein und sich unten ansammeln. Man füllt also zunächst das Extraktionsmittel bis über die Pflanzenstoffe ein, läßt es einige Zeit einwirken und dann die Lösung ganz langsam von unten abfließen, während oben spezifisch leichteres Extraktionsmittel in gleichem Maße nachfließt. So erreicht man, daß niemals Verdünnung der schon erhaltenen Lösung durch das frische Lösungsmittel herbeigeführt wird. Arbeitet man umgekehrt etwa mit Schwefelkohlenstoff, so würde die Oellösung fast immer spezifisch leichter sein und oben aufschwimmen, so daß man in diesem Falle den Zufluß unten und den Abfluß oben einrichten müßte. Gleichwohl würde hierbei immerhin nur unvollkommen dem großen Verbrauch an Lösungsmittel vorgebeugt werden. Vollkommener hilft da die Methode der Auslaugung, bei welcher man das Extraktionsmittel durch so viele mit Pflanzen beschickte Extraktoren gehen läßt, bis es schließlich genügend mit dem ätherischen Oele gesättigt ist. Hierbei muß man im stande sein, den ersten Extraktor immer dann ausschalten und frisch beschicken zu können, wenn das in ihm enthaltene Pflanzenmaterial erschöpft ist. Verwendet werden endlich auch Extraktionsapparate in Kombination mit dem Destillationsapparat für das Lösungsmittel. Hiebei befinden sich die Pflanzen auf einem durchlochten Boden und werden vom Extraktionsmittel von obenher überströmt. Die Lösung fließt nach dem wirklichen Boden des Extraktors, wo eine Dampfheizung

für Verdampfung der Lösungsmittel sorgt. Die Dämpfe des letzteren steigen nach einem im Deckel des Extraktors angebrachten stehenden Kühler auf und werden hier verdichtet; das so wieder flüssige Lösungsmittel fließt aufs neue auf die Pflanzen herab. Man erhält diesen Kreislauf so lange, bis die Pflanzen erschöpft sind. Muß man auch an sich diese Anordnung als höchst rationell bezeichnen, da sie erlaubt, mit der kleinsten Menge Extraktionsmittel den größten Erfolg zu erzielen, so ist sie doch für Gewinnung ätherischer Oele nicht ohne Bedenken, weil hierbei das flüchtige Oel am Boden der Retorte — allerdings bis gegen das Ende hin nur in Lösung — einer fortwährenden, wenn auch mäßigen Erwärmung ausgesetzt ist. Hierdurch kann es aber unzweifelhaft Einbuße an seiner Güte erleiden. — Endlich wird mitunter bei erhöhtem wie bei vermindertem Drucke extrahiert, welche beiden Methoden am Schluße dieses Kapitels Besprechung finden sollen.

Destillations- und Rektifikationsapparate vervollständigen endlich die Extraktionsanlage. Die Oellösung muß zunächst durch Destillation von dem Extraktionsmittel befreit, letzteres in Kühlern wieder verdichtet werden. Hierbei ist Sorge zu tragen, daß die Temperatur der Destillation nicht zu hoch steigt, da sonst direkte Schädigung des flüchtigen Oeles und Verlust an letzterem dadurch entstehen kann, daß Dämpfe desselben mit den Dämpfen des Lösungsmittels übergehen. Die vollständige Rückgewinnung des Extraktionsmittels ist ein Haupterfordernis für einen guten Betrieb einer Extraktionsanlage. Endlich muß das nach Verdampfung des Lösungsmittels zurückbleibende flüchtige Oel noch rektifiziert werden. Dies geschieht durch Abdestillieren des Oeles in derselben Weise, wie bei der Rektifikation der ätherischen Oele überhaupt (siehe fünftes Kapitel). Nur ist zu beachten, daß man die erste Fraktion der Rektifikation gesondert auffangen muß, da sie leicht noch etwas von dem Extraktionsmittel enthält; man gibt diese Fraktion dann am einfachsten bei der nächsten Extraktion desselben ätherischen Oeles mit in den Extraktor. Sehr schwer ist es endlich, die letzten Anteile von ätherischem Oele aus den Rückständen der Rektifikation zu beseitigen. Man muß hierbei lange fortgesetzte Destillation mit Wasserdampf anwenden; in manchen Fällen wird man auch zur Extraktion des Rückstandes mit einem Lösungsmittel seine Zuflucht nehmen, welches nur das Oel, nicht aber die Fremdbestandteile des Rückstandes auflöst. Doch lassen sich bestimmte Angaben in letzterer Beziehung nicht machen, da die nicht flüchtigen Rückstandsbestandteile sehr verschiedener Natur sind.

Wir wenden uns nun zur Besprechung einiger für Gewinnung ätherischer Oele angewendeter Extraktionsmethoden und Extraktionsapparate. Bereits Robiquet und später Buchner hatten zur Gewinnung des Parfüms der Jonquillen, Reseda und Lindenblüten die Extraktion derselben mit Aether empfohlen und erfolgreich angewendet. Die ersten umfänglicheren praktischen Studien über Extraktion der ätherischen Oele rühren aber von Millon her. (Kurze Notiz: Journ. Pharm. chim. (3) 30. 1856, p. 281; vollständige Abhandlung: Ebenda p. 407; Uebersetzung der letzteren in Hirzels Toilettenchemie, 3. Aufl., S. 56 bis 77), der seine Versuche in Algier anstellte. Er ging von der Annahme aus, daß die natürlichen Wohlgerüche durch höhere Temperaturen verändert würden, daher denn auch die Gewinnung der Oele durch Destillation nicht zu empfehlen sei; vielmehr erhalte hierbei das ätherische Oel einen brenzligen Beigeruch (den Retortengeruch), welcher es sehr beträchtlich hinter dem eigentlichen Pflanzenparfüm zurückstehen lasse. Deshalb bemühte sich Millon, den Wohlgeruch namentlich von Blüten durch flüchtige Lösungsmittel zu gewinnen. Er verwendete Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, Alkohol u. s. w. Nach

seiner Ansicht ist indessen eine Schädigung des Wohlgeruches schon dann zu fürchten, wenn man das betreffende Oel einer höheren Temperatur aussetzt, als sie im äußersten Falle die Atmosphäre der betreffenden Gegend annehmen kann, in welcher die Pflanze gedeiht. Aus diesem Grunde verwirft Millon den Alkohol, dessen Siedepunkt über 70° (der angeblichen Maximaltemperatur in Algier) liegt und behufs dessen Abdestillieren aus der Lösung also Erwärmung bis über 70° nötig wäre. Dagegen erhielt Millon sehr gute Resultate mit Aether, mitunter auch mit Schwefelkohlenstoff. Er brachte die Blüten in einen Verdrängungsapparat und goß Aether auf, bis sie damit überschichtet waren. Nach 10 bis 15 Minuten ließ er die Lösung ab und wusch mit neuem Aether nach, bis alles Parfüm extrahiert war. Die Lösung wurde dann zur Destillation gebracht, wobei ein öliger, halbflüssiger oder fester Rückstand von verschiedener Färbung hinterblieb. Derselbe wurde sofort in eine dünne Schicht ausgestrichen und durch Sonnenwärme geschmolzen, wie im geschmolzenen Zustand erhalten. Durch öfteres Bewegen beförderte man die Verdunstung der letzten Anteile des Extraktionsmittels. Das bei der Destillation der Lösung zurückgewonnene Lösungsmittel sollte man nur zur Gewinnung desselben Parfüms wieder verwenden, zu dessen Extraktion es schon einmal gedient hat. Ganz notwendig ist es, bei dieser Extraktion ganz frische Blüten zu verwenden, da die Parfüme nur in diesem Falle wirklich frisch und fein ausfallen. Das Abdestillieren des Lösungsmittels im Kohlensäurestrome erwies sich als ungünstig für das Aroma des flüchtigen Oeles; auch stellte sich heraus, daß die reinen Parfüme durchaus nicht durch den Sauerstoff der Luft verändert werden, vielmehr hieran fremde Beimischungen schuld sind. Mitunter konnte man das erhaltene Parfüm durch Alkohol aus den fremden Bestandteilen ausziehen, da Alkohol Farbstoff und Fett kaum, die abgeschiedenen Pflanzenwachse nicht auflöst. Leider gelang es aber dann nicht, das Parfüm aus der alkoholischen Lösung unverändert wieder zu gewinnen. (Ueber den Unterschied, welchen Millon zwischen flüchtigem Oel und Parfüm macht, siehe später unter „Geruch der ätherischen Oele").

Die Idee von Millon wurde dann weiter von H. Hirzel aufgenommen, der aber als Extraktionsmittel die flüchtigsten Bestandteile des Petroleums, den Petroleumäther benutzte, welchen er zuvor mit größter Sorgfalt reinigte. Er erhielt auf sein Verfahren am 27. Nov. 1863 ein englisches Patent (Nr. 2987) und nahm dann weiter auch in anderen Ländern Patente. Sein Verfahren bestand darin, die frischgepflückten Blüten in einen Cylinder zu bringen, Petroleumäther aufzugießen und nun den Cylinder hermetisch zu verschließen. Nach 10 bis 15 Minuten mußte der Petroleumäther auf die frischen Blüten in einem zweiten derartigen Digestor abgelassen und also nach und nach mit soviel Blüten in Berührung gebracht werden, bis er mit flüchtigem Oele gesättigt war. Alsdann erfolgte die Destillation, wobei das flüchtige Oel nebst wenig Fett, Farbstoff u. s. w. zurückblieb. Es ließen sich auf solche Weise besonders Maiblume, Reseda, Lilie, Zimmt, Vanille, Nelken, auch Arnika mit Vorteil extrahieren, ohne daß doch die Methode größere Benutzung gefunden hätte (Toilettenchemie 1874, S. 78). In welcher Weise das Verfahren zur Zeit ausgebildet ist, wird an späterer Stelle ausführlicher geschildert werden.

In Frankreich fand die Millonsche Idee zuerst durch A. Piver technische Ausführung. Derselbe benutzte Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther als Lösungsmittel. Die Extraktoren sind geschlossene Cylinder, welche so übereinander aufgestellt sind, daß man die Flüssigkeit von einem zum anderen Extraktor laufen lassen kann. Die Cylinder stehen durch Röhren mit Hähnen unter sich in Verbindung; um einem etwaigen Drucke der Dämpfe des flüchtigen Extraktionsmittels entgegenzuarbeiten, wird der Kreislauf des letzteren durch eine Verjotsche Saugpumpe begünstigt. Aus den Extraktoren gelangt die Lösung in den Destillator, worin das Abdestillieren des Aethers bei 35 bis 40, des Schwefelkohlenstoffes bei 45 und des Chloroforms bei 62 bis 68° besorgt wird; also stets bei Temperaturen, welche nur ganz wenig über dem Siedepunkte des Extraktionsmittels liegen. Die Dämpfe des Lösungsmittels gelangen in gute Kühler und schließlich in abgekühlte Sammelgefäße, an denen ein Hahn zur Entlassung der nicht verdichteten Dämpfe, der Luft u. s. w. angebracht ist. Der Rückstand von der Destillation gelangt in einen geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Verdampfer, in welchem man durch Erhitzung, lebhafte Bewegung und Einleiten eines Luftstromes die letzten Reste des anhaftenden Lösungsmittels zur Verdampfung bringt. Jetzt erst besitzt der Rückstand den vollen und reinen Wohlgeruch der Blüten (Piesse, chimie des parfums p. 42).

Die neueren Apparate zur Extraktion der ätherischen Oele sind entweder solche, welche mit Verdrängung, oder solche, die mit methodischer Auslaugung arbeiten, oder endlich Universalapparate, welche Extraktor, Destillator und Kühler in ein Ganzes vereinigen. — Ein einfacher Verdrängungsapparat ist der Excelsior-Extraktionsapparat von Wegelin und Hübner im Halle a./S., der in **Fig. 60, Taf. VI,** abgebildet ist und dessen Einrichtung und Wirkungsweise im folgenden zum großen Teile mit den Worten der Firma selbst beschrieben wird. Der Apparat ist für kalte, wie heiße Extraktion eingerichtet und mit jedem Lösungsmittel benutzbar; für ätherische Oele ist kalte Arbeit vorzuziehen und in der Beschreibung ein Extraktionsmittel angenommen, welches leichter als Wasser ist.

In dem unteren Teile des Kühlers B, dem Reservoir R wird durch das Standrohr p bei n Lösungsmittel eingelassen. Nachdem die zu extrahierende Masse durch das verschließbare Mannloch m in den Extraktor A gefüllt ist, wird der Siebboden bei r eingelegt und das Mannloch geschlossen. Das Kühlwasser im Kühler B wird durch Oeffnen des Hahnes y angestellt. Der Dreiwegehahn f wird so gestellt, daß eine Kommunikation des Uebersteigrohres l mit Apparat A hergestellt ist. Es wird nunmehr der Hahn q entsprechend geöffnet, und das Lösungsmittel dringt von oben in den Apparat A. Es fließt, sich mehr und mehr mit Oel sättigend, im Apparat A nach unten bis unter das Siebblech s und läuft durch Rohr u durch den Dreiwegehahn f, Uebersteigerohr l und Rohr v nach dem Destillator C. Hier wird durch Oeffnen des Dampfventils g Dampf in die Heizschlange gelassen, wodurch das Lösungsmittel mit Zurücklassung des flüchtigen Oeles verdampft; die Dämpfe gehen durch i in den Kühlapparat B, werden hier verdichtet und gelangen wieder nach dem Reservoir R, um von dort aufs neue durch Hahn q in den Extraktor A zu kommen. Der Apparat C sowie die Rohre i und k sind mit Wärmeschutzmasse zu umgeben, um Wärmeverlust zu vermeiden. Durch Probenahme an dem kleinen Probierhahn z (derselbe hat im Innern des Rohres einen kleinen Teller) kann man sehen, wenn die Extraktion in A als beendigt anzusehen ist. Das Abtreiben des Lösungsmittels resp. die Wiedergewinnung desselben aus dem Rückstand in A geschieht in folgender Weise: Zuerst wird Hahn q geschlossen. Der Dreiwegehahn f wird so gestellt, daß die direkte Kommunikation von Apparat A mit Apparat C hergestellt ist, das Uebersteigerohr wird also ausgeschaltet. Es läuft nun sämtliches in A befindliche Lösungsmittel nach C, um hier abdestilliert zu werden. Durch Oeffnen der Dampfventile d

wird nun durch die Schnatterrohre Dampf in die Rückstände geblasen und dadurch das Lösungsmittel ausgetrieben, welches in Dampfform durch Rohr k ebenfalls nach Kühler B kommt und sich im flüssigen Zustand in R ansammelt. Um die letzten Spuren Lösungsmittel aus dem gewonnenen ätherischen Oele auszutreiben, wird durch Oeffnen des Ventiles t Dampf in den Apparat C geblasen. Außer dem Lösungsmittel wird auch Wasserdampf nach dem Kühler B gelangen, und hier verdichtet werden. Das Wasser sammelt sich alsdann ebenfalls in R, und zwar unter dem Lösungsmittel an. Durch Probenehmen am Probierhahn O, welcher innen einen kleinen Teller hat, kann man sehen, wenn die Ausdämpfung der Rückstände oder des ätherischen Oeles als beendigt anzusehen ist. Um den Stand des Lösungsmittels und des Wassers im Reservoir beobachten zu können, ist ein Niveauanzeiger an demselben angebracht. Das Wasser wird durch den Hahn x abgelassen. Die Entleerung des Apparates A geschieht durch Mannloch e und das Ablassen des Oeles aus C durch den Ablaßhahn h; p ist ein Standrohr auf dem Reservoir R, welches nur durch eine leichte Kappe n geschlossen ist, um Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden. Sämtliche Apparate arbeiten vollkommen ohne Druck, wodurch jede Gefahr durch Ueberlastung ausgeschlossen ist. Ein Apparat für einen Inhalt des Extraktors von 1000 l Inhalt würde durchaus aus Schmiedeeisen zu konstruieren sein. Dabei besäße der Füllraum in A 1200 mm Durchmesser und 1000 mm Höhe; der ganze Apparat würde 3400 kg wiegen und 2850 Mark kosten (Apparat Nr. 15). Sollten aber A und C aus Kupfer hergestellt sein, so betrüge zwar das Gewicht bloß 2800 kg, der Preis steige aber auf 4250 Mark (Apparat Nr. 16).

Ebenfalls als **Verdrängungsapparat** zu bezeichnen ist der **Superior-Extraktionsapparat** von **H. Hirzel** in Plagwitz-Leipzig, welcher in der **Fig. 61, Taf. VI**, dargestellt ist. Der Apparat besteht aus Extraktor, Destillator, Kondensator, Rezipienten und Luftpumpe (oder Dampfstrahlexhaustor). Der Extraktor ist ein stehender Cylinder mit Siebboden. Auf letzteren wird allenfalls noch ein Filztuch straff ausgespannt, auf welchem man dann die Pflanzen aufschüttet. Nunmehr setzt man zuerst die Pumpe in Thätigkeit und **evakuiert den Extraktor**. Dadurch verhindert man bei nachheriger Beschickung mit flüchtigem Lösungsmittel die Bildung von Mischungen aus Luft und Dampf des Extraktionsmittels. Solche Mischungen sind erstens feuergefährlich, zweitens aber führen sie zu Verlusten an Lösungsmittel, weil sie im Kühler die Dämpfe des Extraktionsmittels nicht abgeben. Besonders bei sehr flüchtigen Lösungsmitteln, doch auch noch bei Petroleumäther, erweist sich diese Evakuierung als sehr vorteilhaft.

Ist der Extraktor luftleer, so öffnet man den Hahn am Rohre a, welches zum Rezipienten führt, und läßt die Lösungsmittel nach dem Extraktor laufen, bis dieser genügend gefüllt ist. Dann schließt man den Hahn an a und läßt das Extraktionsmittel einige Zeit auf die Pflanzen wirken. Danach läßt man die Lösung durch b nach dem Destillator ab. Letztere wird von m' aus mit geschlossenem Dampf geheizt; der Abdampf entweicht durch n. Das Extraktionsmittel verdampft; seine Dämpfe gehen durch d nach dem Kondensator und werden hier verdichtet; die Flüssigkeit fließt durch e in den Rezipienten zurück. h h' ist der Wasserzufluß zum Kondensator, i der Wasserabfluß. Man saugt nun von neuem aus dem Rezipienten durch a Extraktionsmittel nach den Extraktor, indem sich das ursprünglich erzeugte Vakuum ziemlich lange zu erhalten pflegt, aber auch durch die Pumpe stets erneuert werden kann. Der Kreislauf des Extraktionsmittels wird so lange fortgesetzt, bis eine bei c gezogene Probe der Flüssigkeit rückstandslos verdunstet oder sonst durch geeignete Reaktionen als frei von ätherischem Oele erkannt wird. Man läßt jetzt zunächst den Extraktor leer laufen und verschließt dann die beiden Rohrstränge a und b, worauf man durch m m' m'' direkten Dampf in den Extraktor leitet. Hierdurch wird vollständige Verdampfung des von den Pflanzen zurückgehaltenen Extraktionsmittels herbeigeführt; Wasserdampf und Dampf des Lösungsmittels entweichen durch f d nach dem Kondensator und werden hier verdichtet; an f ist das aufsteigende Stück mit einem Sicherheitsventil verschlossen. Endlich wird das ätherische Oel im Destillator gedämpft; indem man durch m m' direkten Dampf einläßt (bei m' gabelt sich das Rohr nach zwei mit Ventil verschließbaren Strängen, von denen der eine

mit der Schlange für geschlossenen Dampf — Abblasrohr n —, der andere mit der Schlange für offenen Dampf in Verbindung steht). Indessen ist es besser, das flüchtige Oel nach jeder Destillation, und deren sind ja während einer Extraktion mehrere nötig, in ein besonderes Vorratsgefäß abzulassen und erst in diesem zu dämpfen; hierdurch wird die wiederholte Erhitzung des Oels vermieden. Die gleiche Verbesserung ist natürlich auch für den Apparat von Wegelin und Hübner zu empfehlen. Endlich bedeuten hh die Wasser- und mm die Dampfzuleitung zur Pumpe; o, k und l dagegen Luftrohre. g dient zum Ablassen des ätherischen Oels aus dem Destillator, n zur Ablassung von Flüssigkeit aus n' ins Freie. Die übrigen Einrichtungen des Apparats erklären sich von selbst. Die Größe der Apparate schwankt zwischen 1000 l und 100 hl nutzbarem Inhalte des Extraktors; entsprechend schwankt der Preis zwischen 2500 bis 8700 Mark. Das Gewicht des Apparats liegt zwischen 2700 und 12140 kg.

Die Einrichtung eines Apparates für systematische Auslaugung ist am besten aus der in **Fig. 62, Taf. VI**, gegebenen schematischen Darstellung des Apparates von A. Seyferth und C. O. Heyl zu erkennen; doch sei vorausbemerkt, daß diese, für möglichst schnelle Gewinnung möglichst großer Massen von Oel berechneten Apparate mehr für fette, als für flüchtige Oele angewendet werden. Es sind vier Extraktoren nebeneinander angeordnet, von welchen die Figur nur zwei, nämlich 3 und 4 zeigt. Die Extraktoren sind von Eisenblech oder Eisenguß, dampf- und flüssigkeitsdicht, sowie mit Vorrichtungen zum Kippen (nach Losschraubung der Rohrleitungen) versehen.

Das Pflanzenmaterial wird auf die Doppelböden a aufgeschüttet, welche gelocht und mit Drahtnetz überzogen sind. Auf die Beschickung wird ein gleiches gelochtes Blech aufgelegt, der Deckel geschlossen und mit der Extraktion begonnen. Das Lösungsmittel befindet sich in einem hochgestellten Behälter und fließt von diesem aus durch Röhre A nach den Extraktoren. Dabei muß es die Dreiweghähne 1, 2, 3, 4 passieren, welche die Verbindung mit den Rohren b oder den Rohren c herzustellen gestatten, so daß die Stellungen A b c, dann A c, weiter A b und endlich b c möglich sind. Die erste Stellung, welche man dem Hahne 1 gibt, ist die, durch welche A und $b^1$ verbunden werden. Das Extraktionsmittel fließt dann $A^1 b^1$ II $c^2 2 b^2$ III $c^3 3 b^3$ IV $c^4 4 b^4$ I $d^4$ B. Die Stellung der Hähne 2, 3 und 4 ist also c b; während $d^1$ bis $d^3$ geschlossen bleiben, ist $d^4$ an I nach B offen. B ist das Ableitungsrohr für die Oellösung nach dem Destillator. Die Schnelligkeit des Kreislaufes vom Extraktionsmittel wird durch eine Luftpumpe geregelt. Offenbar wird zuerst der Extraktor II erschöpft, dann III, hierauf IV und endlich I. Der erschöpfte Extraktor wird ausgeschaltet und neu gefüllt, so daß also außer zu Anfang der Arbeit stets nur drei Extraktoren arbeiten. Nehmen wir einmal an, Extraktor III sei erschöpft, so würde die Verbindung $c^2 2 b^2$ und $c^3 3 b^3$ geschlossen, dagegen diejenige A $3 b^3$ IV hergestellt werden. Das Extraktionsmittel liefe jetzt also in der Reihenfolge A IV I II B. Man öffnete $m^2$, wodurch die noch in III enthaltene Flüssigkeit nach dem Rohre C und von hier in ein Sammel- oder Destillationsgefäß gelangte. Um möglichst wenig Flüssigkeit in III zurückzulassen, läßt man gleichzeitig durch D $n^3$ komprimierte Luft eintreten. Fließt durch $m^2$ C nichts mehr ab, so öffnet man endlich E $o^3$, wodurch Dampf nach III gelangt. Dieser in Gemeinschaft mit der noch fortwährend eintretenden gepreßten Luft treibt die letzten Anteile des Lösungsmittels durch $m^2$ nach C und nunmehr in einen Kühler, worauf man schließlich $n^3$ und $o^3$ verschließt, den Extraktor III entleert und von neuem füllt. Inzwischen ist IV erschöpft, so daß nunmehr IV ausgeschaltet und die Extraktion in der Reihenfolge I II III der Extraktoren ausgeführt wird. Wie schon erwähnt, wird durch die Anordnung des Apparats hauptsächlich erreicht, daß man stets hochgesättigte Oellösung in den Destillator bekommt. Andrerseits erfordert der Apparat, wenn er vorteilhaft arbeiten soll, kontinuierlichen Betrieb und würde also in Fabriken flüchtiger Oele nur zur Darstellung von billigen Oelen für den Massenverbrauch verwendbar sein.

Es bliebe nun endlich noch die Besprechung der **Extraktionsapparate, welche mit Destillator und Rückflußkühler kombiniert sind**, übrig. Für diese Apparate bietet der Universalextraktor von

J. Merz in Brünn, (D. R. P. 20742 vom 18. Mai 1882) den Typus, wenngleich derselbe für Extraktion ätherischer Oele einer wesentlichen Abänderung bedarf. Dieser Apparat ist in **Fig. 63, Taf. VII**, (nach Chem. Zeitung 9, 1885, S. 156) gezeichnet.

Im Extraktor M hängt das nur oben offene Gefäß L, in welches die Pflanzen eingefüllt werden (von d aus). Durch einen in der Figur nicht gezeichneten Hahn läßt man aus dem Reservoir das Extraktionsmittel nach L fließen, bis es hierin die Höhe von g' erreicht hat. In diesem Augenblicke tritt die Heberöhre g in Thätigkeit und zieht alles Extraktionsmittel, beladen mit den ersten Oelanteilen, aus L durch z nach M ab. Hier wird das Extraktionsmittel mit Hilfe des durch die Dampfschlange f streichenden Dampfes verflüchtigt; die Dämpfe des Extraktionsmittels erwärmen die Wände von L und gelangen schließlich im Röhrenkühler N (a Wasserein-, b Wasseraustritt) zur Verdichtung; das verflüssigte Lösungsmittel fließt noch warm nach L zurück. Derselbe Prozeß spielt sich intermittierend stets von neuem ab; doch kann man auch den Ablauf der Lösung aus L so regeln, daß in L stets ein bestimmter Flüssigkeitsstand erhalten bleibt. h ist ein Probierhahn; von Zeit zu Zeit zapft man hier aus L abfließende Lösung ab, um sich zu überzeugen, ob noch ätherisches Oel gelöst ist oder nicht. Nach beendeter Extraktion stellt man den Kühlwasserzutritt nach N ab und läßt die Dämpfe durch NA nach einem über dem Reservoir stehenden Kühler gehen; das hier wieder verflüssigte Lösungsmittel läuft vom unteren Ende des Kühlers in das Sammelgefäß zurück. Die Rückstände in L werden nach beendeter Extraktion durch besondere (nicht gezeichnete) Röhren für offenen Dampf gedämpft und dann durch e entleert. Das ätherische Oel läßt man durch u nach dem Rektifikator ab.

Ehe wir die Mängel des Apparates in seiner Verwendung zur Gewinnung flüchtiger Oele (wozu er zunächst überhaupt nicht bestimmt ist) erörtern, wollen wir noch einen zweiten, ganz ähnlichen Extraktionsapparat mit Rückflußkühler von Volkmar Hänig u. Komp. in Dresden beschreiben, zu dem wir in **Fig. 64, Taf. VII**, die nötige Abbildung geben; wir verdanken dieselbe der genannten Fabrik selbst.

Der Extraktor besteht aus der oberen Abteilung A, welche eingehängt ist, und dem unteren Teile B. In A wird auf den Siebboden n das Pflanzenmaterial aufgeschüttet, nach B kommt das Extraktionsmittel. Vom Ventil b aus leitet man Dampf in den Doppelboden C und bringt hierdurch das Extraktionsmittel in B zum Sieden. Die Dämpfe steigen durch c auf und werden bei i durch die eingelegte Kühlschlange (— in größeren Apparaten sind deren zwei übereinander angeordnet —) verflüssigt. Letztere wird von h aus mit Wasser gespeist; das Wasser läuft nach D ab. Das Lösungsmittel tropft dann von i aus auf die Pflanzen in A, während das Dach o' den Rückfluß durch c nach B verhindert. Im Boden von A ist ein von außen regulierbares Ventil a angebracht. Läßt man dasselbe offen, so fließt das Lösungsmittel fortgesetzt durch die Pflanzen in A und sofort weiter nach B zurück. Hält man aber a geschlossen, bis ein (nicht gezeichnetes) Flüssigkeitsstandglas erkennen läßt, daß A gefüllt ist, und öffnet erst dann, so kann man intermittierend extrahieren. m ist das Ventil des Abdampfrohrs, f und g sind Luft- und Sicherheitsventile, l ein Schauglas. Ist die Extraktion beendet, so stellt man den Kühlwasserzutritt ab und heizt den Doppelboden weiter. Hierdurch wird das Extraktionsmittel verflüchtigt und entweicht schließlich durch E nach einem Kühler. Das in B zurückbleibende Oel läßt man mit Hilfe des Hahnes k ab. Um endlich die von den Pflanzen zurückgehaltenen Anteile des Lösungsmittels zu gewinnen, wird d geöffnet, wodurch Dampf in den Brausering o unterhalb des Bodens n eintritt, alsdann die Massen in A durchdringt und schließlich durch E nach dem Kühler gelangt, beladen mit den Dämpfen des von den Pflanzen aufgesaugten Extraktionsmittels. Der ganze Apparat wird von dem Eisengestell F getragen und ist mit Hilfe der Vorrichtung G sowohl abzunehmen, wie zu kippen.

Sollen die beiden zuletzt beschriebenen Apparate für Extraktion flüchtiger Oele verwendet werden, so müssen sie noch eine Modifikation erfahren. Sie haben nämlich beide den Fehler, daß das flüchtige Oel im unteren Teile des Extraktors während der ganzen Dauer der Extraktion verweilen

muß und wegen der hier fortgesetzt stattfindenden Erwärmung geschädigt werden würde. Es muß also die Einrichtung so getroffen werden, daß man das Oel sofort abläßt, sobald es von der Hauptmasse des Extraktionsmittels befreit ist, also jedenfalls ehe eine neue Menge Lösung aus dem oberen in das untere Gefäß abfließt. Infolgedessen ist nur die intermittierende Arbeit der Apparate zulässig. Weiter muß der obere Teil, welcher die Pflanzen enthält, unbedingt so groß sein, daß er alles Extraktionsmittel aufnehmen kann, ohne überfüllt zu sein, denn sonst könnte man die Lösung im unteren Teile nicht völlig vom Lösungsmittel befreien, ehe die nächste Entleerung des oberen Teils stattfindet. Aus diesen Gründen ist auch die durch den Arbeiter zu bewirkende Entleerung des eigentlichen Extraktors in den Destillator wie sie der Apparat von Hänig zeigt, der selbstthätigen des Merzschen Apparates vorzuziehen. Der letztere ist allerdings auch nicht auf Gewinnung flüchtiger Oele berechnet, sondern soll vielmehr zur Extraktion von Fetten und fetten Oelen dienen (vergl. den ersten Teil des Werkes).

Extraktion unter erhöhtem Druck. Zu den Extraktionen unter erhöhtem Druck ist zunächst eine ältere Methode, die sogenannte Deplacierung, zu rechnen, welche allerdings in der Regel nur zur Gewinnung eines weingeistigen Auszugs der Pflanzen benutzt wird. Doch kann man selbstverständlich aus letzterem auch das ätherische Oel gewinnen, ebenso wie man zu diesem Verfahren statt des Weingeistes irgend ein anderes Lösungsmittel verwenden kann. Die Deplacierungsmethode wird so ausgeführt, daß man die Pflanzenteile in einen geschlossenen kupfernen Cylinder bringt, welcher durch ein mindestens 10 m langes Rohr mit einem Alkoholbehälter in Verbindung steht. Der Alkohol fließt in den Extraktor und löst das ätherische Oel; die Auflösung wird durch den erzeugten hohen Druck begünstigt (Stohmann). Der hohe Druck veranlaßt nämlich das flüchtige Oel, aus den Behältern auszufließen (das Oel wird „deplaciert“), worauf der Alkohol das ausfließende Oel auflöst. Die Einrichtung eines Deplacierungsapparates ist nach Askinson die in **Fig. 65, Taf. VI**, wiedergegebene. F ist die Vorratsflasche für das Lösungsmittel, meist Alkohol, H der Abflußhahn, R das metallene Trichterrohr von wenigstens 10 m Länge. Das Rohr ist bei V mit dem kurzen in den Extraktor S hineinragendem Rohre C verbunden. Das Gefäß S ist aus sehr starkem, gut verzinntem Eisenblech angefertigt; sein Deckel ist durch Lederring und Schrauben fest aufgesetzt. Unmittelbar über dem Boden liegt ein Siebboden B, während von der tiefsten Stelle des Bodens aus das Rohr D mit Hahn abgeht. Die Pflanzenteile werden, in einen leinenen, genau in S passenden Sack verpackt, eingefüllt, worauf man den Deckel aufsetzt, C mit R verschraubt und nun vorsichtig H öffnet, so daß nur ein ganz feiner Strahl nach S fließt; denn es muß die Luft aus S entweichen können. Steht die Flüssigkeit endlich bis in den Trichter R, so schließt man H und läßt den Apparat etwa eine Stunde lang ruhig stehen. Nach dieser Zeit öffnet man den Hahn an D sehr vorsichtig, worauf die Lösung mit großer Heftigkeit in das untergestellte Klärgefäß ausströmt. Ist die Extraktion beendet, so läßt man bei geöffnetem Hahne an D Wasser durchströmen, welches die rückständigen Mengen des Auszugs herauspreßt. Die Mischung von Wasser, Alkohol und ätherischem Oel läßt man sich klären und scheidet dann das ätherische Oel. Die Oellösung, welche man durch Deplacierung erhält, wird dann weiter genau so, wie jede andere durch Extraktion erhaltene Lösung behandelt. Angenommen

die Röhre R wäre 10 m hoch und hätte 1 qcm Querschnitt (Füllung 10 l), so betrüge der Druck, den z. B. absoluter Alkohol von $0^0$ in dem Apparate auf jedes Quadratzentimeter Oberfläche ausüben würde, 8062,5 g. Hat nun das Gefäß S einen Querschnitt von 1017,88 qcm (für Cylinderdurchmesser = 36 cm), so betrüge der Gesamtdruck, welcher auf dieser Oberfläche lastet, theoretisch etwas mehr als 8200 kg. Der zu erzielende Druck ist also ein recht bedeutender; aber die außerordentliche Höhe des Apparates und die Schwierigkeit, Extraktoren für größere Pflanzenmassen zu bauen, welche bei solchem Drucke dicht bleiben, lassen doch die Verwendung der Deplacierungsmethode nur für Arbeit im kleinen zu. — Die Scheidung des ätherischen Oels aus dem Gemische von Alkohol und Wasser kann übrigens nach der Seite 43 erwähnten Methode von Traube und Bodländer geschehen.

In anderer Weise läßt C. Vincent die Extraktion des flüchtigen Oels unter erhöhtem Drucke vor sich gehen, indem er sich dabei eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, bei genügender Abkühlung aber flüssigen Extraktionsmittels, des Methylchlorids, bedient (nach Piesse, chimie des parfums p. 44).

Das Methylchlorid $CH_3Cl$ wird zur Zeit im großen dargestellt. Man erhält es nämlich durch Einwirkung von Salzsäure bei 260° auf Trimethylamin: $N(CH_3)_3 + HCl = N(CH_3)_3HCl$ salzsaures Trimethylamin; $3\,N(CH_3)_3HCl = 2\,N(CH_3)_3 + CH_3NH_2, HCl + 2\,CH_3Cl$, welche Reaktion bei 260°, und $CH_3NH_2HCl = CH_3Cl + NH_3$, welche Reaktion bei über 300° stattfindet. Das Trimethylamin aber wird bei der trockenen Destillation der Schlempe von Rübenzuckermelasse in reichlichen Mengen gewonnen. Das technische Methylchlorid wird nochmals mit Salzsäure behandelt um es von beigemischten basischen Verbindungen zu befreien, über Chlorkalcium getrocknet und durch Druck in schmiedeeisernen Cylindern verflüssigt. Es bildet dann eine bewegliche, farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei — 23° siedet, im Wasser wenig, aber leicht im Weingeist löslich ist und Fette, Harze, flüchtige Oele u. dergl m. löst. Dem Vorschlage von Vincent entsprechend (Bull. Soc. Chim. 31, p. 11) ist es sehr geeignet zur Kälteerzeugung, indem es beim Sieden die Umgebung auf — 23° abkühlt. Soll es dagegen als Extraktionsmittel verwendet werden, so muß es noch weiter gereinigt werden; man leitet nämlich seine Dämpfe durch konzentrierte Schwefelsäure und verdichtet es erst dann. Der Extraktionsapparat von Vincent besteht aus dem Digestor oder Extraktor, welcher mit den Pflanzen beschickt wird, dem Behälter für flüssiges Methylchlorid, dem Verdampfer oder Destillator, einer Luftpumpe und Kältemaschine, wovon erstere zur Verflüchtigung des Methylchlorids aus der Lösung, letztere zur Verdichtung der Dämpfe des Methylchlorids dient. Die Pflanzen läßt man nur zwei Minuten mit dem flüssigen Extraktionsmittel in Berührung, worauf man die Lösung des Parfüms in den Verdampfer abläßt und den Extraktor mit neuen Methylchloridmengen beschickt. Ist die Extraktion beendet, so hebt man im Extraktor den höheren Druck, welcher während der Extraktion herrschte, durch Evakuierung auf; die hierbei angesogenen Dämpfe von Methylchlorid befördert die Pumpe in die Kältemaschine. Schließlich müssen die Rückstände noch gedämpft werden; die hierbei entweichenden Dämpfe gehen in ein Gasometer, wo sich der Wasserdampf verdichtet, während man das Methylchlorid durch die Pumpe nach einem Trockenapparat und dann in die Kältemaschine befördert. Der Destillator, welcher die Lösung des Oels im Methylchlorid enthält, wird von außen durch warmes Wasser auf 30° C. geheizt, während die Luftpumpe fortwährend die Dämpfe des Methylchlorids absaugt. Während zuerst der Druck im Destillator 3 bis 4 Atmosphären betrug, zeigt das Manometer am Ende der Destillation ein Vakuum von einer halben Atmosphäre an. In dem Destillator sind jetzt nur noch das ätherische Oel nebst dem etwa mitgelösten Fette, Wachs u. s. w. enthalten. In der Regel stellt man den alkoholischen Auszug dieses Rückstandes her, da der Alkohol die genannten fremden Extraktivstoffe nicht auflöst. Das Verfahren von Vincent läßt sich nicht bloß für diejenigen Stoffe benutzen, denen man sonst durch Destillation flüchtiges Oel entzieht, sondern

liefert auch das Parfüm solcher Pflanzen, die gewöhnlich nur zur Enfleurage kommen (Jasmin, Veilchen u. s. w.).

Extraktion im luftverdünnten Raume. Von L. Naudin ist ein Verfahren in Vorschlag gebracht worden, welches gestattet, die flüchtigen Oele und Parfüme der Pflanzen in der Kälte und im luftverdünnten Raume zu extrahieren, sowie die Destillation der Lösung im Vakuum zu bewirken (Bull. Soc. Chim. N. S. 38, 1882, p. 586—600). Hierdurch fällt nach Naudin jede Feuergefährlichkeit der Extraktion weg; das Parfüm wird schnell und vollständig ausgezogen, so daß man auch solche Wohlgerüche gewinnen kann, die man bisher, ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen, nicht darzustellen vermochte; die Beseitigung des Lösungsmittels aus dem ätherischen Oele gelingt leicht und vollständig; selbst die flüchtigsten Lösungsmittel können ohne Verlust verwendet werden; endlich sollen die gewonnenen Parfüme feiner sein, als sie durch irgend eine andere Methode erhalten werden können. Gegenüber allen diesen Vorzügen — die Angaben Naudins bedürfen noch der Bestätigung aus der Praxis — ist allerdings als Nachteil des Verfahrens der ziemlich komplizierte Apparat zu bezeichnen, welcher in **Fig. 66, Taf. VII**, wiedergegeben ist und im ganzen an die von Vincent beschriebene Einrichtung sehr lebhaft erinnert.

Es bedeutet zunächst A das Extraktionsgefäß, statt dessen man auch eine Reihe unter sich in Verbindung stehender Gefäße nach Art der Extraktionsapparate für systematische Auslaugung anordnen kann. Von A gelangt die Lösung nach dem Absitzgefäße B, worin sich die wässerige Flüssigkeit ausscheidet, welche wenigstens bei Verarbeitung frischer Blumen mechanisch mit übergerissen wird. Die Lösung des ätherischen Oels fließt dann nach dem Destillator C ab, aus dem nach beendeter Verdampfung des Lösungsmittels das rückständige flüchtige Oel abgelassen wird. Die Saug- und Druckpumpe P dient dazu, die Verdampfung des Lösungsmittels in C zu beschleunigen, die Dämpfe desselben dann in den Kühler F zu befördern, endlich zu Anfang und zu Ende der Arbeit alle Teile des Apparats zu evakuieren und die Strömung des Lösungsmittels, wie die Lösung zu regeln. Der Röhrenkühler F ist für Kühlung mit verflüssigten Gasen (Ammoniak, schweflige Säure u. s. w.) eingerichtet. R ist das Vorratsgefäß für das Extraktionsmittel. — Die Arbeit mit dem Apparate ist die folgende. Die Pflanzenteile werden in den Korb U gepackt, welchen man in den Extraktor einhängt. Hierauf setzt man die Luftpumpe P in Gang und stellt die Verbindung Pt″ Tt her, so daß im Extraktor Luftleere entsteht. Man öffnet alsdann die Hähne an n n′, wodurch aus R Lösungsmittel nach A gesaugt wird. Das Schauglas E gestattet, im richtigen Augenblick den Zulauf des Extraktionsmittels zu unterbrechen. Jetzt schließt man den Hahn t und verbindet P durch t″ Tt′ mit dem Absitzgefäße B. Nach etwa 15 Minuten öffnet man den Hahn an GH und überführt so die Lösung aus A nach B. Auch dieses Gefäß hat ein Schauglas. Ist B gefüllt, so wird wiederum die Verbindung mit der Luftpumpe durch Schließen von t′ aufgehoben. Das Wasser der Blumen scheidet sich, — es ist an Oele leichter als Wasser zu denken —, am Boden von B ab. Man läßt durch r′ Luft eintreten und öffnet dann den Hahn F′. Sobald die Trennungsschicht zwischen Oel und Wasser bis E′, einem eingesetzten Glasrohre, gesunken ist, verschließt man F′ und r′. Dagegen hat man inzwischen den Hahn o geöffnet und somit den Destillator C von P her evakuiert. Man öffnet jetzt den Hahn an K, worauf die Lösung von B nach C gelangt: ein in Q angebrachtes Glasrohr gestattet auch hier, den Zulauf zu unterbrechen, sobald etwa noch Wasser in die Röhre tritt. Gleichzeitig hat man den Kühler F energisch gekühlt. Wird jetzt die Pumpe fortgesetzt in Thätigkeit gelassen, so verdunstet das Lösungsmittel, und seine Dämpfe werden von der Pumpe angesogen und durch den Kühler F getrieben. Hier werden sie verdichtet; das zurückgewonnene Lösungsmittel fließt in den Rezipienten R. Damit nicht die Temperatur in C bei der durch die Pumpe bewirkten lebhaften Verdunstung zu tief sinkt, läßt man von u nach a Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch den Doppelmantel des Destillators laufen. Wenn der Kühler F sehr energisch wirkt, so kann man die Abkühlung desselben allein zur

Verflüssigung der Dämpfe des Lösungsmittels verwenden, wie angenommen wurde. Es ist indessen auch möglich, durch Kälte und gleichzeitigen Druck die Verflüssigung der Dämpfe in F herbeizuführen, nur muß dann bis zum Schlusse F gegen R geschlossen bleiben. Wurde die ganze Destillation bei genügend niedriger Temperatur ausgeführt, so geht mit den Dämpfen des Lösungsmittels aus C so gut wie nichts vom ätherischen Oele über. In C bleibt vielmehr die ganze Masse des letzteren, allerdings gemischt mit Pflanzenwachs, Fett u. s. w., welches mit extrahiert wurde, zurück. Man erhält nun die Luftleere in C und öffnet den Hahn an L, wodurch aus S eine gewisse Menge Alkohol nach C gesaugt wird. Jetzt stellt man die Luftpumpe ab und schließt o, worauf man durch r″ K mittels einer Brause Luft eintreten läßt. Hierdurch wird eine schnelle Mischung des Destillationsrückstandes mit dem Alkohol herbeigeführt; das Gemisch läßt man alsdann durch L′ nach S′ ab und erkältet es auf — 10°. Das Wachs scheidet sich aus, während Fett u. dergl. m. überhaupt nicht in Lösung gegangen war, und man filtriert nun die alkoholische Lösung des Parfüms von den ausgeschiedenen Massen ab. Will man das ätherische Oel haben, so muß man nur noch den Alkohol abdestillieren. Doch kann man natürlich auch den Rückstand in C direkt durch die gewöhnliche Art der Rektifikation reinigen. Endlich muß noch diejenige Menge des Lösungsmittels gewonnen werden, welche von den Pflanzen in A zurückgehalten wurde. Zu diesem Zwecke läßt man von b nach c durch den Mantel des Extraktors Dampf gehen und saugt gleichzeitig die in A gebildeten Dämpfe mit Hilfe der Pumpe P′ durch T′ T t an; P′ befördert sie dann weiter in einen besonderen, nicht gezeichneten Kühler. Etwa in A zurückbleibendes Kondenswasser beseitigt man schließlich nach Oeffnung des Lufthahnes r durch J.

## Fünftes Kapitel.

# Die Reinigung und Aufbewahrung der flüchtigen Oele. Die Rückstände von der Gewinnung der flüchtigen Oele.

Wie auch ein ätherisches Oel gewonnen sein mag, stets enthält es noch eine gewisse Menge von Verunreinigungen, wie Wasser, schleimige Massen, Farbstoffe, Harze, Fette oder fette Oele u. s. w. Diese Stoffe sind teils beigemischt, teils im Oele gelöst. Die beigemischten Stoffe scheiden sich beim Lagern der Oele ab und können dann mechanisch abgeschieden werden. Die gelösten Stoffe aber sind nur durch nochmalige Destillation (Rektifikation) des flüchtigen Oels in den Rückstand zu bringen. Diese Destillation geschieht entweder mit Wasserdämpfen oder im Vakuum. Die letztere Art der Rektifikation ist vorzuziehen, da man nach der ersteren, wie G. Leuchs beobachtet hat (Journ. f. prakt. Chemie 114, 1873, S. 159), niemals die Oele wasserfrei erhält. Wird irgend ein ätherisches Oel, welches mit Wasser destilliert wurde, mit dem doppelten Volumen Petroleumäther versetzt, so tritt sofort Trübung wegen Ausscheidung von Wassertröpfchen ein. Trotzdem ist die Rektifikation mit Wasser die gebräuchlichere. Die rektifizierten Oele sind heller als die rohen, meist farblos, und besitzen neben feinerem Geruche auch insbesondere größere Beständigkeit, als die rohen Oele. Daher ist die Rektifikation für alle Fälle zu empfehlen.

Die Reinigung der ätherischen Oele wird sich nach dem Gesagten in folgenden Phasen vollziehen: Absitzenlassen oder Lagern; mechanische Reinigung; Destillation. Die Oele von der Destillation scheiden zu-

nächst beim Stehen in den Scheidegefäßen gewöhnlich nochmals Wasser ab, welches man abläßt. Bei weiterem Aufbewahren, für größere Massen Lagern, scheiden aber die meisten Oele (gleichgültig, wie sie gewonnen wurden) nochmals trübe Bodensätze aus, welche eben aus den obengenannten beigemischten und nicht löslichen Stoffen, wie Schleim, Schmutz u. s. w., bestehen. Man verwechsele jedoch mit diesen Verunreinigungen nicht etwa die Ausscheidungen von Stearopten, welche manche Oele beim Lagern in der Kälte liefern. Um ausgeschiedene mechanische Verunreinigungen bei kleineren Oelmengen zu entfernen, genügt es, das Oel in einem Scheidetrichter oder einer ähnlichen Vorrichtung stehen zu lassen und dann — falls er flüssig genug ist — zunächst den Schmutz ablaufen zu lassen oder auch das Oel vorsichtig abzugießen. Der Absatz hüllt noch ätherisches Oel ein, daher man ihn in einen mit Watte lose verstopften Trichter schüttet, auch wohl auf ein Filter. Hier tropft das Oel ab, während die Verunreinigungen zurückgehalten werden. Die Watte oder das Filter wirft man dann mit in den Destillations- oder Extraktionsapparat oder preßt sie aus, um die letzten Anteile an flüchtigem Oele noch zu erhalten. In manchen Fällen, namentlich wo es sich um viel ätherisches Oel handelt, zieht man einfach das geklärte Oel ab und behandelt den Bodensatz, wie eben von der Watte oder dem Filter berichtet wurde. Endlich ist manchmal, etwa wo die Klärung zu langsam erfolgt, eine Filtration des gesamten Oeles nötig. Dieselbe kann mit den gewöhnlichen Filtervorrichtungen ausgeführt werden; sollte indessen Filtration im luftleeren Raume oder in einer fremden Gasatmosphäre gewünscht werden, so ist der Apparat von P. Raikow zu empfehlen, welcher Chemiker Zeitung 12, 1888, S. 661 beschrieben ist.

Aufgelöste Verunreinigungen lassen sich auf zwei Wegen ausscheiden; nämlich entweder durch Weglösen des ätherischen Oels mit Hilfe eines Lösungsmittels, das die Verunreinigungen nicht selbst aufnimmt (meist Alkohol) oder, falls die Verunreinigungen nicht selbst so flüchtig sind wie das ätherische Oel, durch erneute Destillation des letzteren, die sogen. Rektifikation. Von der ersten Methode ist schon mehrfach die Rede gewesen; da sie aber nur mitunter anwendbar ist (bei gelösten Fetten z. B.) und auch dann nicht völlige Reinigung ermöglicht, wird ganz allgemein die Methode der Rektifikation angewendet. Man führt sie so aus, daß man das flüchtige Oel mit Wasser in eine Retorte bringt und nochmals überdestilliert, oder noch besser, daß man durch das Oel einen Dampfstrom bläst, der das Oel mit verflüchtigt. Will man die erneute Verwendung von Wasser vermeiden, so muß man die ätherischen Oele für sich aus einem Vakuumapparate destillieren. Die Rektifikation soll (nach Mierzinski, Riechstoffe) unter Umständen auch vorteilhaft mit überhitzten Dämpfen bewirkt werden können, da die Destillation hierbei viel schneller vor sich geht. Immerhin könnte man dies nur mit Oelen machen, die nicht besonders hitzempfindlich sind.

Rektifikationsapparate sind schon in großer Anzahl beschrieben worden, so daß es genügt, hier auf dieselben zu verweisen. Zur Rektifikation im kleinen eignen sich die in **Fig. 1** und **2**, **Taf. I.** wiedergegebenen Einrichtungen. Weiter sind Rektifikationsapparate dargestellt in **Fig. 31**, **32** und **44**. Sehr empfehlenswert für Rektifikation soll besonders der Apparat von Drew, Heywood und Barron sein (vergl. **Fig. 32**). Sind die Rektifikationsblasen sehr hoch, so ist es praktisch, im oberen Teile derselben einen Mantelraum anzuordnen, der von warmem Wasser durchströmt wird. Letzteres entnimmt man dem in die Dampfzuleitung zur Blase eingeschaltenen Dampftopf. Auf solche Weise wird Verdichtung

des Destillates schon im Rektifikator vermieden, die zur Folge haben würde, daß das mitverdichtete Oel abermals erhitzt und verflüchtigt würde. Dies ist aber, wie schon oft erwähnt, nachteilig (vergl. Mierzinski, Riechstoffe, S. 99).

Endlich ist zu bemerken, daß in den meisten Fällen die Rektifikation im Vakuum sich sehr empfehlen dürfte. Hierbei kann man auf die Mitverwendung von Wasser verzichten, da im luftleeren Raum der Siedepunkt der ätherischen Oele so erniedrigt wird, daß keinerlei beträchtliche Erwärmung mehr nötig und somit eine Schädigung der Oele durch Erhitzung ausgeschlossen ist; daß die Oele aber nicht noch einmal mit Wasser in Berührung kommen, kann wohl allgemein als Vorteil, in einigen Fällen sogar als beträchtlicher Nutzen angesehen werden. Die Einrichtungen, deren es zur Rektifikation im Vakuum bedarf, sind mit kleineren, selbstverständlichen Abänderungen dieselben, wie bei der Destillation im luftverdünnten Raume (vergl. **Fig. 41** und **44, 45, Taf. IV, V**). Die Heizung wird am besten durch Dampfeinlaß in einen Doppelboden oder durch Einlegen einer geschlossenen Dampfschlange bewirkt. Stets ist Dampf von gewöhnlicher Spannung zu verwenden. Wo es sich um kleinere Mengen Oel handelt, würde die Erwärmung im Wasserbade genügen.

Die Aufbewahrung der ätherischen Oele ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, da die Oele durch nichts mehr leiden, als durch Fehler, welche man in dieser Hinsicht begeht. Im allgemeinen gilt als Regel, daß man die flüchtigen Oele in vollgefüllten, hermetisch geschlossenen Gefäßen im Dunklen und Kühlen lagern muß, denn Luft, Licht und Wärme sind ihre größten Feinde. Hebt man sie in schlecht verschlossenen und nur teilweise gefüllten Flaschen auf, womöglich noch in hellen, warmen Räumen, so verlieren sie ihren Wohlgeruch und riechen dann terpentinölähnlich; ja sie verharzen unter Umständen.

Die Reinigung verharzter Oele ist allerdings bis zu einem gewissen Grade durchführbar, veranlaßt aber stets Verluste an Oel. Nach J. Curieux soll man sich aus Borax, Beinschwarz und Wasser einen dünnen Brei herstellen, damit das verharzte Oel ¼ Stunde durchschütteln und dann abfiltrieren. Dabei soll sich das Harz mit Borax zu einer Art Seife vereinigen, offenbar unter Ausscheidung von Borsäure, und diese Seife mit dem Beinschwarz (Knochenkohle) eine schmierige Masse bilden, welche an der Flasche kleben bleibt und nicht mit aufs Filter kommt. Infolgedessen fließt das Oel schnell, klar und dünnflüssig vom Filter ab und hat wieder die Eigenschaften von frischem Oel (Dingl. polyt. Journ. 145, 1857, S. 317). — Jedenfalls läßt sich verharztes Oel auch durch erneute Rektifikation mit Wasser vereinigen.

Einen hermetischen Verschluß von mit ätherischem Oel gefüllten Flaschen erzielt man nach Askinson am besten, indem man über den Hals und Stopfen ein Kautschukkappe zieht. Auch soll man weiter die Oele aus den Aufbewahrungsgefäßen nicht ausgießen, sondern mit Saugpipetten herausheben, damit nicht Oeltröpfchen am Rande des Gefäßes hängen bleiben und hier verharzen. Was endlich die Forderung betrifft, daß die Gefäße mit den ätherischen Oelen immer gefüllt sein sollen, so kann man derselben in vielen Fällen dadurch entsprechen, daß man stets ein dem entnommenen Oele entsprechendes Quantum Wasser nachfüllt. Doch ist dies Verfahren nicht überall zulässig, so z. B. nicht bei Lavendelöl (vergl. die Beschreibung der flüchtigen Oele), welches bei Berührung mit Wasser an Wohlgeruch verliert. —

Nach v. Dragendorff verlieren manche Oele beim Lagern die Eigenschaft, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar zu sein, indem sie nur noch mit wenig Alkohol klare Mischungen liefern. Diese Eigenschaft ist auf durch Oxydation ge-

bildete Harze zurückzuführen, welche durch Alkohol gefüllt werden (Chem. Industrie 2, 1879, S. 288). — Nach C. A. Mc. Donald werden Pomeranzenschalen-, Citronenöl und andere leicht oxydable Oele am besten so aufbewahrt, daß man eine 2 bis 3 cm dicke Glycerinschicht auf den Boden der Flasche gibt, das Oel einfüllt und nun die Flasche umgekehrt aufstellt. So sollen sich die Oele Monate lang unverändert halten (Seifenfabrikant 9, 1889, S. 577). Doch wäre hierbei zu bedenken, daß Glycerin Wohlgerüche anzieht.

Die Rückstände von der Gewinnung der flüchtigen Oele bilden mitunter ein wertvolles Nebenprodukt der Fabriken ätherischer Oele, so bei Kümmel-, Fenchel-, Anis-, Korianderöl u. s. w. Dieselben sind häufig reich an Eiweiß, Fett und anderen Nährstoffen, so daß sie als Futtermittel für das Vieh benutzt werden können. Damit sie aufbewahrbar und versendbar werden, muß man sie trocknen. Bei den Extraktionsapparaten geschieht dies zum Teil schon im Extraktor selbst, während man sich bei den Rückständen der Destillation besonderer Trockenapparate bedienen muß. Es sind dies liegende Cylinder, deren Boden durch Außendampf geheizt wird; ein Schaufelwerk befördert die von einer Transportschnecke kontinuierlich zugeführten Rückstände langsam über den geheizten Boden von einem Ende des Cylinders zum anderen; der entwickelte Dampf entweicht durch einen im oberen Teile den Cylinders angebrachten Schornstein und die Rückstände treten am anderen Ende des Apparates trocken aus. Besonders empfohlen wird der Apparat von A. Theisen in Leipzig (Stohmann).

---

## Sechstes Kapitel.

# Anhang: Methoden zur Gewinnung des Parfüms der Pflanzen.

---

Es gibt eine Anzahl von Pflanzenteilen, namentlich Blüten, die zwar äußerst wohlriechend sind, aber so wenig flüchtiges Parfüm enthalten, daß man aus ihnen kein ätherisches Oel erhalten kann. Auch solche ätherische Oele lassen sich wenigstens nur schwer erhalten, die in Wasser löslich sind. Gerade die Wohlgerüche dieser Pflanzenteile oder Pflanzen sind aber sehr beliebt, so z. B. von Veilchen, Akazien, Heliotropen, auch zum Teil Rosen, Pomeranzenblüten u. s. w. Daher ist der Parfümfabrikant von jeher bemüht gewesen, auch sie den Pflanzen zu entziehen. Es kommt ihm hierbei die Eigenschaft dieser Wohlgerüche zu statten, sich leicht an Fette, fette Oele, Paraffin u. s. w. binden zu lassen, welche an sich geruchlosem Stoffe alsdann die Träger des Wohlgeruches werden. Man taucht daher die Pflanzenteile in warmes flüssiges oder verflüssigtes Fett ein — Methode der Infusion oder Maceration — oder bringt auch nur die wohlriechenden Pflanzenteile mit dünnen Fettschichten in der Kälte zusammen — Methode der Absorption oder Enfleurage — oder leidet endlich ein Gas (z. B. Luft) über die riechenden Pflanzen und das mit dem Parfüm beladene Gas durch Fett, Benzin oder dergl. mehr — pneumatische Methode. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, handelt es sich also hier nicht um Gewinnung eines ätherischen Oeles, sondern um Gewinnung parfümierter Stoffe. Es

gehören diese Methode also nicht in ein Werk, welches sich mit der Gewinnung und den Eigenschaften der flüchtigen Oele beschäftigt; sie sollen daher auch nur in aller Kürze anfangsweise hier Besprechung finden.

Infusion oder Maceration (enfleurage à chaud). Gut gereinigter Nierentalg von Rind oder Hammel wird mit Schweinefett verschmolzen und in ein cylindrisches Gefäß von Metall oder Porzellan gebracht, welches im Wasserbade steht (vergl. **Fig. 67, Taf. VII**). Wenn alles geschmolzen ist (bei höchstens 65° C.) werden die sorgfältig ausgesuchten Pflanzenteile (vorzugsweise Blumen) in das Fett geschüttet, worin man sie 12 bis 48 Stunden beläßt. Sind sie erschöpft, so nimmt man sie heraus oder filtriert das Fett in einen zweiten Infusionscylinder ab und beschickt mit frischen Blumen, welche Arbeit man 10 bis 15 mal wiederholt, je nach der gewünschten Stärke der Pomade, — so benennt man das parfümierte Fett —, welche in Frankreich durch die Zahlen 6, 12, 18 und 24 angegeben wird; Nr. 24 ist die stärkstparfümierte Pomade. Die aus dem Fett gewonnenen Blumen müssen stets gehörig ausgepreßt werden, damit keine größeren Verluste eintreten. Die sog. antiken Oele (huiles antiques) werden in gleicher Weise durch Einschütten der Blumen in erwärmtes Oel erhalten (Piesse). Die Nachteile des Verfahrens liegen in den unvermeidlichen Verlusten an parfümiertem Fett und in der Gefahr einer Zersetzung des Oeles oder Fettes bei der Temperatur der Arbeit und in der Luft (Naudin). Bemerkt sei, daß man häufig die Blumen weit kürzerer Zeit maceriert, in welchem Falle aber die Erneuerung derselben häufiger stattfinden muß.

Man hat auch ein methodisches Auslaugen der Blumen durch das warme Fett versucht und damit gute Erfolge erzielt. So befinden sich bei dem Apparate von Piver die Blüten in Körben aus Drahtgeflecht, welche man in Kästen aus verzinntem Kupfer einhängt. Diese Kästen werden in der Weise vom warmen Fett durchströmt, daß dasselbe vom Boden des ersten Kastens aus ein, vom oberen Ende desselben aber durch ein Rohr nach dem Boden des nächsten Kastens abströmt u. s. w. Der Korb im ersten Kasten ist natürlich zuerst erschöpft. Man läßt dann sämtliche Körbe um je einen Kasten vorrücken und beschickt den letzten Kasten mit einem frisch gefüllten Korbe. Aus dem letzten Kasten fließt dann hochparfümierts Fett ab. Es ist selbstverständlich, daß das Fett in sämtlichen Kästen durch Dampfheizung flüssig erhalten werden muß (Mierzinski, Riechstoffe). — Durch Chardin und Massignon wurde Paraffin als zur Parfümierung durch Maceration geeignetes Material empfohlen, da dieses nicht wie Fett oder Oel beim langen Aufbewahren ranzig wird. Das parfümierte Paraffin kommt in Blöcken in den Handel, denen man den Wohlgeruch durch Digerieren des geschabten Materials mit Weingeist entziehen soll (nach H. Hlasiwetz, Wagners Jahresbericht für 1873, Bd. 19, S. 701). Dieses Digerieren muß in der Kälte geschehen, da Paraffin um so löslicher in Alkohol wird, je höher die Temperatur steigt.

Absorption oder Enfleurage (enfleurage a froid). Für besonders feine Blumengerüche kann man das Verfahren der Infusion unter Benutzung von kaltem Oele ausführen. Die Blumen werden in ein Tuch eingeschlagen und in das Oel eingetaucht; aller 24 Stunden erneuert man die Blumen und fährt so bis zu einem Monat lang fort. Hierbei wird das Oel leicht ranzig; auch findet nur mangelhafte Erschöpfung des Wohlgeruches der Blumen und nicht unbeträchtlicher Verlust an Oel statt (Naudin). Häufiger noch führt man die Absorption mit festem Fette aus, indem man dieses in dünnen Schichten auf Glasplatten streicht, die Glasplatten in Rahmen befestigt und zwischen je zwei solcher Platten Blumen streut, welche man genügend oft erneuert. Die rechteckigen Rahmen (châssis) sind etwa 81 mm tief; die Glasplatte liegt am unteren Rande und ist etwa 65 cm breit und

97,5 cm lang. Auf die Glasplatte wird mit einem Spatel eine Fettschicht von 7 bis 8 mm Stärke aufgetragen, worauf man die Blumen aufstreut. Eine ganze Reihe solcher Platten werden dann übereinander aufgestellt (vergl. **Fig. 68, Taf. VII**) und einige Zeit sich selbst überlassen. Dann erneuert man die Blumen und fährt oft 2 bis 3 Monate so fort. Das Fett wird dann abgekratzt und bildet die feinsten Pomaden, denen man durch Ausschütteln mit Alkohol in der Kälte den Wohlgeruch entziehen kann.

Man kann zur Absorption auch mit Olivenöl getränkte baumwollene Tücher verwenden, welche man auf ein in Rahmen gespanntes Drahtnetz legt und mit den Blüten bestreut. Schließlich müssen die Tücher in sehr starken Pressen ausgepreßt werden, wobei das Olivenöl abfließt (Piesse).

Von Piver ist ein Absorptionsapparat konstruiert worden, bei welchem die Berührung des Fettes mit den Pflanzenteilen vermieden wird. Es hat dies den Vorteil, daß das Fett weder Farbstoffe aus den Pflanzen anziehen, noch Kräutergeruch bekommen, noch endlich die Pflanzen selbst beschmutzen kann. In einem Schranke sind abwechselnd Drahtgewebe und verzinnte Metallbleche angeordnet. Auf erstere kommt das in Fäden verwandelte Fett, auf letztere das Pflanzenmaterial zu zu liegen. Mit Hilfe eines doppelten Blasebalges läßt man die Luft innerhalb zweier solcher unten miteinander verbundener Schränke fortwährend kreisen. Die ganze Arbeit soll nur 48 Stunden Zeit beanspruchen (Mierzinski, Riechstoffe). — In Ostindien führt man eine eigentümliche Art der Absorption aus, deren Wesen darin liegt, Sesamsamen mit Blütengeruch zu beladen und ihm dann durch Pressung das parfümierte Oel zu entziehen. Im offenen Hofraum wird auf gepflastertem Boden abends eine Schicht von Blüten ausgebreitet, darauf eine halb so hohe Schicht von Sesamsamen gebreitet und sofort in 8 bis 10 Lagen. Am Morgen (nach etwa 12 Stunden) beseitigt man die Blüten und läßt den Samen im Sonnenschein trocknen. Die gleiche Arbeit wiederholt man 8 bis 10 Tage lang, worauf der Samen in Vorratsräume kommt und frischer parfümiert wird. Während der Regenzeit wird dann der angehäufte Samen in mörserartigen Mühlen ausgepreßt; das vom Boden des Mörsers ablaufende Oel wird in Klärgefäßen aufgefangen, das geklärte Oel in ledernen Behältern (Koopees) aufbewahrt. (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 256). —

Pneumatische Methode. Diese Methode ist von Piver angegeben worden. Man läßt einen Luftstrom durch ein Gefäß streichen, welches mit frischen Blüten angefüllt ist. Die Luft beladet sich mit dem Parfüm und gelangt in ein zweites Gefäß, in welchem mit Hilfe einer Nudelpumpe (pompe de vermicellier) das Fett in feinster Verteilung erhalten wird. Hier wird also eine sehr innige Berührung zwischen Fett und parfümierter Luft erzielt. Dieselbe Luft passiert den vollständig geschlossenen Apparat, also auch die Blumen, mehrfach und geht dann in einen Kondensator, in welchem noch ein parfümiertes Wasser erzeugt wird (Piesse).

Eine ähnliche Einrichtung beschreibt auch G. W. Askinson, nur daß er das Fett auf Glasplatten ausstreicht und die parfümierte Luft mittels eines Ventilators darüber saugt; besser als Luft scheint ihm noch ein nicht oxydierendes Gas, wie Kohlensäure für diesen Zweck zu sein. Er hat endlich auch ein Verfahren angegeben, nach welchem man durch Verwendung von erwärmter Luft das ätherische Oel soll gewinnen können. Die Luft muß auf 60 bis 70° erhitzt und beständig feucht erhalten werden; man läßt sie durch die Pflanzen strömen, wobei sie sich mit ätherischem Oele beladen und leitet sie dann in ein Gefäß mit Petroleumäther ein, wo das ätherische Oel gelöst wird. Um Verluste durch Verdunstung des Petroleumäthers zu vermeiden, ist das Absorptionsgefäß mit Rückflußkühler versehen.

## Zweite Abteilung.

# Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der flüchtigen Oele; ihre Zusammensetzung und Untersuchung.

Die Eigenschaften der flüchtigen Oele sind bereits kurz in der Einleitung besprochen worden, und zwar auf den Seiten 1 bis 7. Was dort nur in Kürze erörtert wurde, bedarf zum Teil noch einer weiteren Ausführung und muß zum andern Teile noch wesentlich ergänzt werden, namentlich nach der chemischen Seite hin. Bei der chemischen Vielgestaltigkeit der flüchtigen Oele ist es unerläßlich, etwas eingehender die einzelnen Bestandteile der ätherischen Oele kennen zu lernen, da nur so der Charakter jedes einzelnen Oels, wie gewisser Gruppen derselben, klar und verständlich werden kann. Freilich mußte bei allem Bestreben, möglichst geringe Voraussetzungen in Bezug auf chemische Kenntnisse zu machen, doch immerhin größeres chemisches Wissen als Grundlage angenommen werden, als dies bei dem entsprechenden Kapitel im ersten Teile dieses Werkes notwendig war. Thatsächlich braucht aber eben der Betrieb einer Fabrik ätherischer Oele Aufwendung größerer chemischer Kenntnisse, als derjenige einer Fabrik fetter Oele, und so hofft der Verfasser die Billigung des Lesers zu finden, wenn er in diesem Punkte fordert und bietet, was die Praxis verlangt. Endlich ist in einem kurzen Abriß auch das wesentlichste über die Untersuchung der flüchtigen Oele beigebracht, da hierüber zusammenfassende Darstellungen in der Litteratur fehlen; daß bei der gebotenen Beschränkung nichts vollkommenes geleistet werden konnte, ist einleuchtend.

## Erstes Kapitel.

### Physikalische Eigenschaften der flüchtigen Oele.

Geruch der flüchtigen Oele. Es ist zunächst festzustellen, daß nicht alle ätherischen Oele wohlriechend sind, wie gewöhnlich angenommen wird, und weiter, daß man über die Ursache des Geruchs eines ätherischen Oels noch keineswegs in allen Fällen aufgeklärt ist. Jedenfalls spielt die Zu-

sammensetzung der Oele bei ihrem Geruch eine große Rolle; andrerseits besitzen viele Oele, trotzdem sie mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt sind, einen hohen Wohlgeruch. Auch die Flüchtigkeit des ätherischen Oels kommt in Rechnung; doch haben oft schwerer flüchtige Oele stärkeren Geruch als leichter flüchtige. Wie es scheint, spielt die Oxydation eine gewisse Rolle bei der Entwickelung des Geruches: ganz frisch bereitete Oele riechen häufig nur ganz schwach, aber schon nach kurzem Stehen in Luft nehmen sie ihren charakteristischen Geruch an. Hieraus folgerte Liebig, daß diejenigen Oele am stärksten riechen, welche sich am leichtesten oxydieren.

Millon war der Ansicht, der natürliche Wohlgeruch der Pflanzen erleide durch jede Erwärmung über die höchste Temperatur des betreffenden Standortes eine Veränderung. Deshalb extrahierte er die Blüten in der Kälte mit Aether und behielt alsdann das Parfüm der Pflanze bei der Destillation als Rückstand, der jeder Zeit nach einigem Stehen fest wurde. Dieses Parfüm hält er aber für etwas ganz anderes als das ätherische Oel selbst. Es ist nach ihm sehr luftbeständig und erleidet nur Veränderung, wenn es mit fremden zersetzlichen Pflanzenstoffen in Berührung bleibt. Eine Analyse des Parfüms war nicht möglich, weil die Menge desselben äußerst gering war. So ergab der ätherische Auszug von Melissenkraut oder von Rosen nur 0,001 Prozent Rückstand, der von Cassia Farnesiana und von Nelken 0,003 bis 0,004 Prozent. Dieser Rückstand enthielt aber noch viel Wachs, Fett, Oel und Farbstoff, so daß die Menge an eigentlichem Parfüm jedenfalls verschwindend ist. Durch Alkohol ließ sich allerdings letzteres extrahieren, aber veränderte sich bei der Verdunstung des Lösungsmittels. Wurde der von Alkohol ungelöste Anteil zurückgewogen, so zeigte er fast genau das Gewicht des ursprünglichen Gemenges, so daß also für das Parfüm zweifellos nur unanalysierbare Gewichtsmengen übrig bleiben. Millon glaubt trotzdem behaupten zu dürfen, daß das Parfüm der Pflanzen ein gewöhnlich nicht flüchtiger Körper ist, von dem die Blüte nur unwägbare Spuren enthält. An der Luft ist er kaum veränderlich, zersetzt sich aber, sobald die Lufttemperatur überschritten wird. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Oelen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin u. s. w. und besitzt unendliche Verteilbarkeit in Luft, wie in Wasser. Durch chemische Reagentien wird das Parfüm schnell zerstört: es genügt schon, seine alkoholische Lösung in gewöhnliches (nicht destilliertes) Wasser zu gießen, um den Geruch sofort zu zerstören (Journ Pharm. Chim. (3) 30, 1856, p. 407). Somit wäre nach Millon der Geruch des ätherischen Oels bedingt durch Parfüm, welches sich in übrigens indifferenten oder doch für das charakteristische Aroma des Oels unwesentlichen Bestandteilen gelöst hat. Aehnliche Ansichten vertritt auch L. Naudin, der mit seinem (bereits S. 66 beschriebenen) Apparate die Parfüme verschiedener Kaffee- und Theesorten, der menschlichen Haut (!), des Brotes, der Erde u. s. w. isoliert haben will, indem er eine Mischung aus verflüssigtem Butan und Pentan als Lösungsmittel benutzte (Bull. Soc. Par. N. S. 38, 1882, p. 598).

Zweifellos ist man über die Ursache des Geruchs in den ätherischen Oelen noch nicht im klaren. So enthalten die verschiedenen Aurantiaceenöle als wesentlichen Bestandteil Limonen und besitzen doch wohl zu unterscheidenden Geruch; häufig verliert ein Terpen bei der Rektifikation den Geruch, welchen es erst besessen hat u. s. w. Doch scheint immer noch die Erklärung annehmbarer, daß hierbei Oxydationsvorgänge verschiedener Art maßgebend sind, als die Vermutung verschiedener im Oele gelöster Parfüme.

Den Geruch der ätherischen Oele hat man mehrfach zu klassifizieren gesucht. Piesse thut dies, indem er die Wohlgerüche den Noten einer musikalischen Tonleiter unterschreibt; solche Oele, welche zu zusammenklingenden Noten gehören, geben auch harmonische wohlriechende Mischungen (Piesse, histoire des parfums 1890, p. 42, 43).

E. Rimmel gibt dagegen die folgende Anordnung (Wagners Jahresbericht für 1873, S. 708):

| Geruchsart | Typus | Sekundäre Gerüche derselben Art |
|---|---|---|
| Rosengeruch . . . | Rose . . . . . . | Geranium, Rosenholz, Palisanderholz (von Jacaranda brasiliana Pers.). |
| Jasmingeruch . . | Jasmin . . . . | Ylang-Ylang. |
| Orangengeruch . . | Orangenblüte . . | Akazienblüte, Hollunder. |
| Tuberosengeruch . | Tuberose (Polianthes) . . . . | Lilie, Jonquille, Narzisse, Hyazinthe. |
| Veilchengeruch . . | Veilchen . . . . | Kassie, Veilchenwurzel, Reseda. |
| Balsamgeruch . . | Vanille . . . . | Peru-, Tolubalsam, Benzoë, Storax, Tonkabohne, Heliotrop. |
| Gewürzgeruch . . | Zimmt . . . . | Kanella, Muskatnuß, Macis, Piment. |
| Nelkengeruch . . . | Gewürznelken . . | Gartennelke. |
| Kamphergeruch . . | Kampher . . . | Rosmarin, Patschuli. |
| Santelholzgeruch . | Santelholz . . . | Vetiver, Cedernholz. |
| Citronengeruch . . | Citrone . . . . | Orange, Bergamotte, Cedrat, Limette. |
| Kräutergeruch . . | Lavendel . . . . | Spiklavendel, Thymian, Feldkümmel, Majoran. |
| Minzgeruch . . . | Pfefferminze . . | Krauseminze, Basilikum, Salbei. |
| Anisgeruch . . . | Anis . . . . . | Sternanis, Kümmel, Dill, Fenchel, Koriander. |
| Mandelgeruch . . | Bittere Mandeln . | Kirschlorbeer, Mirbanöl. |
| Moschusgeruch . . | Moschus . . . . | Zibet, Ambra. |
| Fruchtgeruch . . . | Birnen . . . . | Aepfel, Ananas, Quitte. |

Farbe der flüchtigen Oele. Chemischreine ätherische Oele sind meist farblos; die rohen Oele jedoch, wie die gelagerten, haben in vielen Fällen eine bestimmte Färbung. Da dasselbe Oel in verschiedenen Altersgraden und bei verschiedener Darstellungsweise auch verschiedene Färbung zeigen kann, so ist eine Zusammenstellung der Farben ätherischer Oele ohne große Bedeutung.

Immerhin mögen folgende Angaben gemacht werden, welche auf Allgemeingültigkeit und Vollständigkeit keinen Anspruch machen:

1. Farblose Oele: Bittermandel-, Elemi-, Fenchel-, Kardamomen-, Kopaiva-, Kubeben-, Kümmel-, Lavendel-, Orangen-, Piment-, Rosmarin-, Terpentinöl.
2. Gelbliche Oele: Anis-, Arnika-, Bergamott-, Dill-. Kalmus, Koriander-, Majoran-, Macis-, Pfefferminz-, Rosen-, Salbei-, Sassafras-, Senf-, Zimmtöl.
3. Gelbe Oele: Citronen-, Dosten-, Gras-, Ingwer, Nelken-, Pimpinell-, Safranöl.
4. Gelbbraune Oele: Galgant-, Hopfen-, Knoblauchöl.
5. Rötliche Oele: Thymian-, Wintergrünöl.
6. Grüne Oele: Kajeput-, Wermutöl.
7. Blaue Oele: Kamillen-, Römischkamillen-, Schafgarbenöl.

Besonderes Interesse hat von jeher der blaue Farbstoff der ätherischen Oele verursacht. Die drei zuletzt genannten Oele liefern von 260° an intensiv blau gefärbte Destillate. Doch lassen sich solche blaue Fraktionen nach C. Hock auch erhalten durch trockene Destillation von Galbanumharz, aus dem Guajakharz, dem Baldrian- und Sumbulwurzelöl, dem Pichurym- und Patschuliöl, aus Asafoetida und aus Alantöl. Ob dieser Farbstoff in der Pflanze fertig gebildet ist oder bei der Destillation entsteht, ist zweifelhaft. In einigen Fällen scheint er ein Produkt der Zersetzung in höherer Temperatur zu sein. Verharzte Oele geben mehr davon, als frische. Man hat ihn verschieden benannt, so Azulen und Coerulein. Er ist nicht luftbeständig, geht vielmehr in Luft in ein schmutziges Braun über; im zugeschmolzenen Rohre hält er sich dagegen unverändert. Der Dampf des Farb

stoffs (derselbe ist flüchtig!) ist farblos, erscheint aber bei der Kondensation blau (Chem Centralbl. (3) 14, 1883, S. 205). Nach anderen ist freilich auch der Dampf tiefblau gefärbt. Ueber die chemische Natur des Körpers siehe später; wie es scheint, ist der blaue Farbstoff das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs.

Die gelbe Farbe der ätherischen Oele dürfte durch harzartige Oxydationsprodukte veranlaßt sein, was daraus hervorgeht, daß fast alle alten Oele diese gelbe Farbe annehmen, und daß sie alsdann bei der Destillation ein Harz hinterlassen. Die grüne Farbe kann in manchen Fällen (namentlich bei der Extraktion) wohl von Blattgrün oder Chlorophyll bedingt sein; doch ist Chlorophyll nicht flüchtig und könnte also in destillierte Oele nur durch mechanisches Uebertreten gelangt sein. In anderen Fällen ist das Grün wohl durch Mischung aus Gelb (Harz) und Blau (Cörulein) entstanden. Endlich scheint es auch einen besonderen flüchtigen grünen Farbstoff zu geben. Wird nämlich ein Gemisch aus Wermut-, Citronen- und Nelkenöl der fraktionierten Destillation unterworfen, so geht zuerst ungefärbtes Wermutöl über, während man zuletzt tiefgrün gefärbtes Nelkenöl auffängt. Der grüne Farbstoff des Wermutöls ist also in das Nelkenöl übergegangen (Piesse II).

Fast alle gefärbten Oele geben bei vorsichtiger Rektifikation farblose Destillate. Nach Overbeck kann man sie noch leichter farblos erhalten, wenn man sie mit ihrem eigenen Gewichte an fettem Mohnöl und einer gesättigten Kochsalzlösung destilliert; das fette Oel soll dann den Farbstoff vollständig zurückhalten (Arch. d. Pharm. 84, 1856, S. 149).

Dichte der flüchtigen Oele. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind die meisten ätherischen Oele leichter als Wasser; aber sie ändern ihre Dichten mit dem verschiedenen Reinheitsgrade und dem zunehmenden Alter unter Umständen sehr beträchtlich. Auch liegen die spezifischen Gewichte verschiedenster ätherischer Oele so nahe bei einander, daß man auf ihre Bestimmung keinesfalls eine sichere Unterscheidung der verschiedenen Oele begründen kann. In der Beschreibung der ätherischen Oele finden sich so reichliche Angaben über die Dichte, weiter enthält die jener Abteilung vorangestellte Uebersichtstabelle so zahlreiche Angaben in dieser Richtung (für mehr als 150 ätherische Oele), daß es genügen möge, an dieser Stelle eine Tabelle wiederzugeben, welche vor allen andern einen Vorzug hat, nämlich in der größten deutschen Fabrik ätherischer Oele, derjenigen von Schimmel u. Komp. in Leipzig aufgestellt zu sein (vergl. Wagners Jahresbericht für 1887, S. 796). Die Zahlen sind für drei Temperaturen und so genau bestimmt, daß nur in der dritten Dezimale Abweichungen zulässig sind, jede größere Verschiedenheit aber auf Fälschung schließen läßt.

| Aetherische Oele | Dichte bei Grad C. | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| | 10° | 15° | 20° | |
| Angelikawurzelöl | 0,860 | 0,858 | 0,853 | |
| Anisöl | | 0,985 | 0,980 | |
| Baldrianöl | 0,947 | 0,945 | 0,940 | |
| Bergamottöl Ia | 0,887 | 0,883 | 0,880 | Reggio. |
| Bittermandelöl | 1,063 | 1,060 | 1,055 | durchschnittlich 1,060. |
| Cedernholzöl | 0,948 | 0,945 | 0,940 | |
| Citronellaöl | 0,900 | 0,896 | 0,893 | = ostindisches Melissenöl. |
| Citronenöl | 0,856 | 0,854 | 0,851 | |
| Dillöl | 0,905 | 0,900 | 0,896 | |
| Eukalyptusöl | 0,925 | 0,922 | 0,918 | von E. globulus |
| Fenchelöl Ia | 0,975 | 0,970 | 0,965 | aus Samen, rektifiziert. |
| Ingweröl | 0,885 | 0,882 | 0,878 | |
| Kajeputöl | 0,927 | 0,925 | 0,922 | grün. |
| Kalmusöl | 0,961 | 0,959 | 0,957 | |
| Kardamomenöl | 0,902 | 0,900 | 0,897 | Ceylon. |
| Kassiaöl | 1,073 | 1,068 | 1,063 | = Zimmtblütenöl. |
| Kassiaöl, rektifiziert | 1,058 | 1,055 | 1,052 | durchschnittlich 1,05 bis 1,06 |
| Korianderöl | 0,872 | 0,867 | 0,864 | „ 0,860 bis 0,870. |
| Krauseminzöl | 0,930 | 0,925 | 0,922 | deutsches, rektifiziert. |
| Kubebenöl | 0,918 | 0,915 | 0,912 | |
| Kümmelöl, doppelt rektifiziert | 0,905 | 0,900 | 0,896 | aus Wiesenkümmel. |
| Kümmelöl, doppelt rektifiziert | 0,911 | 0,908 | 0,905 | aus holländischem Kümmel. |
| Muskatblütenöl | 0,858 | 0,855 | 0,852 | |
| Nelkenöl | 1,065 | 1,062 | 1,059 | durchschnittlich 1,060 bis 1,065. |
| Nelkenstielöl | 1,065 | 1,061 | 1,057 | „ 1,060 bis 1,065. |
| Pfefferminzöl | 0,906 | 0,903 | 0,901 | „ 0,900 bis 0,910. Marke F. S. & Co., New-York. |
| „ | 0,905 | 0,900 | 0,898 | Mitcham; durchschnittlich 0,900 bis 0,05. |
| Pomeranzenöl | 0,854 | 0,850 | — | süß. |
| Römischkümmelöl | 0,925 | 0,922 | 0,918 | |
| Santelholzöl | 0,978 | 0,975 | 0,973 | superfein ostindisch. |
| Sassafrasöl | 1,068 | 1,065 | 1,060 | durchschnittlich 1,05 bis 1,07. |
| Senföl, natürliches | 1,030 | 1,025 | 1,020 | |
| Sternanisöl | 0,990 | 0,985 | 0,980 | |
| Wachholderbeeröl | 0,863 | 0,858 | 0,855 | doppelt rektifiziert. |
| Wintergrünöl | 1,189 | 1,185 | 1,182 | natürliches. |
| Zimmtöl, Ceylon | 1,035 | 1,030 | 1,027 | durchschnittlich 1,03 bis 1,035. |

**Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele.** Die meisten ätherischen Oele sind überhaupt nicht zum Gefrieren zu bringen; bei einigen gelingt es jedoch durch sehr starke Abkühlung; ganz wenige sind schon über 0° fest. Man beachte jedoch, daß verschiedene ätherische Oele beim Abkühlen sogen. „Stearopten“ ausscheiden, d. h. irgend einen festen oder leicht gefrierenden Bestandteil absetzen, mitunter sogar in Krystallen. Uebrigens ist bei den flüchtigen Oelen der Schmelzpunkt leichter zu finden, als der Erstarrungspunkt. Im folgenden sind einige auf diese beiden physikalischen Konstanten bezügliche Angaben, größtenteils nach Maier, zusammengestellt.

| Aetherisches Oel | Grade Celsius | | Aetherisches Oel | Grade Celsius | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Erstarrt bei | Schmilzt wieder bei | | Erstarrt bei | Schmilzt wieder bei |
| Anisöl . . | + 10? | + 17,0 | Spiräaöl . | — 20,0 | — |
| Arnikaöl. . | — | + 37,5 | Sternanisöl | + 2 oder + 15 | + 17,5 |
| Asarumöl . | — | — 17,0 | Zimmtöl . . | 0 | + 5,0 |
| Bergamottöl . | — 24,5 | — | | | |
| Cedernholzöl. | — 20,5? | + 30,0? | | Scheidet Stearopten aus bei Grad C. | |
| Fenchelöl . . | unter — 12,5 | + 5,0 | | | |
| Gagelöl . . | — | + 12,0 | Baldrianöl . | — 20 | |
| Geraniumöl . | — 20,5 | — | Geraniumöl. | — 19 | |
| Kamillenöl . | — | — 6,0 | Nelkenöl . . | — 19 | |
| Petersilienöl . | + 2 bis + 8 | — | Neroliöl . . | — 19 | |
| Pichurymöl . | + 15,0 | — | Pfefferminzöl | + 8 bis + 22 | |
| Rosenöl . . | + 19 bis + 32 | + 18 bis + 32 | Sassafrasöl . | + 7,5 | |
| Santelholzöl. | — 20,5 | — | | | |

Siedepunkt der flüchtigen Oele. Die ätherischen Oele besitzen nur zum Teil einen eigenen Siedepunkt, nämlich soweit sie einheitlich zusammengesetzt sind (nur aus einer einzigen chemischen Verbindung bestehen). So siedet z. B. das Terpentinöl bei rund 160° konstant, weil es nur aus Pinen besteht. Aber auch in diesem Falle läßt sich nicht immer ein bestimmter Siedepunkt anführen, weil viele Bestandteile flüchtiger Oele in der Hitze Zersetzung oder Veränderung erleiden. So z. B. verwandelt sich Pinen in der Hitze in das isomere Dipenten. Liegen Mischungen verschiedener Stoffe in einem ätherischen Oele vor, so bleibt der Siedepunkt nicht konstant, wenn die Flüchtigkeit der Bestandteile verschieden ist; es geht zuerst vorwiegend der leichter flüchtige, später der schwerer flüchtige Anteil über, weshalb der Siedepunkt steigt. Man kann in solchem Falle also nur angeben, wenn das Sieden beginnt und wenn es beendet, bezüglich konstant geworden ist (letzteres, im Falle zuletzt doch ein einheitlicher Körper übrig bleibt). Sollten endlich die Gemengteile eines ätherischen Oels, was kaum vorkommen wird, gleichflüchtig sein, so würde gleichwohl das Gemisch nicht etwa den Durchschnittssiedepunkt der Bestandteile (mit Rücksicht auf ihre Mengenverhältnisse) sondern einen eigenen Siedepunkt zeigen. Letzterer zeigt sich auch sonst bei der fraktionierten Destillation eines flüchtigen Oels, insofern oft eine bestimmte chemische Verbindung allein übergeht, das siedende Oel aber keineswegs deren Kochpunkt besitzt. — Eine Zusammenstellung über die Siedepunkte ätherischer Oele siehe in der Uebersichtstabelle, welche der Beschreibung der flüchtigen Oele vorangeht.

Optisches Verhalten der flüchtigen Oele. Das optische Verhalten der ätherischen Oele wird sehr häufig als charakteristisches Merkmal für dieselben angezogen, wie wohl es keineswegs so gleichmäßig für dasselbe Oel ist, um immer sichere Schlüsse auf dasselbe gründen zu können. Die meisten ätherischen Oele besitzen zwei wesentliche optische Eigenschaften: 1. sie brechen das Licht stark; 2. sie lenken den polarisierten Lichtstrahl ab. Einige flüchtige Oele zeigen auch noch besonders spektroskopisches Verhalten. Es sind also von Wichtigkeit für die Erkennung der flüchtigen Oele: der Brechungsindex, das Drehungsvermögen und endlich das Spektrum.

Trifft ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zweier durchsichtiger Körper, z. B. von Luft in eine Flüssigkeit, so wird er teilweise zurückgeworfen (reflektiert), teilweise dringt er aber auch aus dem ersten in den zweiten Körper ein und wird dabei von seiner geradlinigen Richtung abgelenkt oder gebrochen. In dem Berührungspunkte des Lichtstrahles mit dem zweiten durchsichtigen Körper, z. B. der Flüssigkeit, kann man sich eine Senkrechte zur Oberfläche der letzteren errichtet denken, welche man Einfallslot nennt. Dieses, der Lichtstrahl und der gebrochene Strahl liegen in einer Ebene. Der Winkel vom einfallenden Strahl zum Einfallslot heißt Einfallswinkel ($\alpha$), der zwischen dem in die Flüssigkeit verlängert gedachten Einfallslot und dem gebrochenen Strahl Brechungswinkel ($\beta$). Die Sinus der beiden Winkel stehen in einem unveränderlichen Verhältnis zu einander; es ist nämlich $\sin \alpha = n \sin \beta$, worin $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ mit dem Namen Brechungsindex (Brechungsexponent) oder Refraktionsindex belegt wird. Dieser Brechungsindex ist für jeden durchsichtigen Körper ein anderer und hängt auch von der herrschenden Temperatur ab. — Wie bekannt, besteht das Licht (weiße Licht) nicht aus Strahlen ein und derselben Brechbarkeit, sondern enthält solche von der verschiedensten Brechbarkeit. Daher muß man auch den Brechungsindex für Strahlen einer bestimmten Gattung angeben, wenn er eine wissenschaftliche Vergleichbarkeit haben soll. Man wählt gewöhnlich gelbes Licht, d. h. Strahlen der Gattung, welche der Fraunhoferschen Linie D im Sonnenspektrum entsprechen, da diese Strahlen ungefähr mittlere Brechbarkeit besitzen. — In der Regel ist das physikalisch dichtere (spezifisch schwerere) Medium auch das optisch dichtere. Hiervon machen die ätherischen Oele (und eine Reihe anderer Körper) eine Ausnahme, indem sie ein im Verhältnis zu ihrer Dichte hohes Brechungsvermögen besitzen. — Nach J. W. Brühl ist das molekulare Brechungsvermögen (Molekularrefraktion) für chemische Zwecke die wichtigste physikalische Konstante (Berl. Ber. 21, 1888, S. 145). Dasselbe wird nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ berechnet, worin P das Molekulargewicht der betreffenden Verbindung, n den Brechungsindex und d die Dichte bedeutet. n hat Brühl für die Frauenhofersche Linie C ($\alpha$ des Wasserstoffspektrums) bestimmt. Die Molekularrefraktion beträgt z B. für Pinen 43,45 bis 43,77; für Limonen 44,39 bis 44,79; für Dipenten 44,7 bis 45,04; für Sylvestren 44,19 u. s. w. Weiter auf dieses Thema einzugehen ist hier nicht möglich; vergleiche übrigens die von Wallach ausgesprochenen Ansichten im 2. Kapitel dieser Abteilung unter b.

Bekanntlich faßt man das Licht als durch Aetherschwingungen entstanden auf. Der gewöhnliche Lichtstrahl zeigt, Aetherschwingungen in allen Ebenen rings um die Richtung des Strahles. Fällt nun aber ein Lichtstrahl auf ein brechendes Mittel, z. B. eine durchsichtige Flüssigkeit, mit einem Einfallswinkel, dessen Tangente gleich dem Brechungsindex der Flüssigkeit ist, so zeigt der zurückgeworfene Strahl vollständige, der gebrochene teilweise Polarisation, d. h. der Lichtstrahl zeigt nur Aetherschwingungen in paralleler Richtung, also in einer bestimmten Ebene, nicht in allen Ebenen rings um den Lichtstrahl. Die Polarisation ist vollständig bei demjenigen Einfallswinkel, für welchen der vom zurückgeworfenen und vom gebrochenen Strahle eingeschlossene Winkel ein rechter ist. Der Winkel, unter welchem der Strahl zurückgeworfen werden muß, um vollständig polarisiert zu sein, heißt der Polarisationswinkel ($\gamma$); es ist $n = \operatorname{tg} \gamma$. Dieser Polarisationswinkel ist für jede Substanz ein anderer. Die Ebene, in welcher der Strahl polarisiert ist, heißt seine Polarisationsebene. Fällt der Lichtstrahl auf einem schwarzen Glasspiegel unter 55° auf, so ist der zurückgeworfene Strahl polarisiert. Fängt man letzteren in einem parallel zum ersten stehenden schwarzen Glasspiegel auf, so erscheint in der Richtung des im zweiten Spiegel reflektierten Strahles Licht, weil die Reflexionsebenen beider Spiegel zusammenfallen. Ist dies aber nicht der Fall (was durch Drehung des zweiten Spiegels um den polarisierten Strahl als Achse möglich ist, wobei das Einfallslot des zweiten Spiegels die Fläche eines Kegelmantels um den polarisierten Strahl durchläuft), so verdunkelt sich nach und nach das Gesichtsfeld und ist bei Drehung um 90 und 270° völlig dunkel bei 180 und 360° fallen die beiden Reflexionsebenen zusammen; das Gesichtsfeld ist also hell.

In manchen Körpern geht eine eigentümliche Umdrehung des polarisierten Lichtes vor sich, die Zirkularpolarisaton, welche man als Drehung der Polarisationsebene um die Richtung des Strahles als Achse auffassen kann. Diese Drehung ist

unter sonst gleichen Umständen verschieden stark für Licht von verschiedener Farbe; sie kann nach rechts oder links gerichtet sein. — Alle durchsichtigen Krystalle, welche nicht dem regulären System angehören, besitzen die Eigenschaft der Doppelbrechung, d. h. sie lenken in ihr Inneres eindringende Lichtstrahlen nicht einfach ab, sondern zerlegen sie in zwei Strahlen, welche sich im Innern des Krystalls nach verschiedener Richtung und mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Bekannt ist als solches doppelbrechendes Medium, der isländische Doppelspat (ein Kalkspat von höchster Reinheit, in hexagonalen Rhomboëdern krystallisierend). Schleift man aus diesem Krystall eine Platte, welche von zwei parallelen, zur Hauptachse senkrechten Ebenen begrenzt wird, so läßt dieselbe einen in der Richtung der Hauptachse auffallenden Strahl unzerlegt und ungebrochen durchgehen. In jeder anderen Richtung wird der in dem Krystall eintretende Lichtstrahl aber (auch bei senkrechtem Einfall) in zwei Strahlen zerlegt. Einer derselben folgt dem Brechungsgesetz und heißt der ordentliche Strahl; der andere zeigt eine besondere Brechbarkeit und heißt der außerordentliche Strahl. Beide Strahlen erweisen sich bei ihrem Austritt als vollständig polarisiert (der ordentliche Strahl in der Ebene des Hauptschnittes, der außerordentliche in einer zu dieser senkrechten Ebene). — Die Polarisationsapparate bestehen nun aus zwei Hauptteilen: dem Polarisator und dem Analysator. Ersterer erzeugt einen polarisierten Lichtstrahl, letzterer dient zum Erkennen der vorhandenen Polarisation. Gewöhnlich bestehen Polarisator wie Analysator aus je zwei in geeigneter Weise geschliffenen Doppelspatkrystallen, welche so mit Kanadabalsam zusammengekittet sind, daß an der Kittstelle der ordentliche Strahl durch Totalreflexion beseitigt wird. (Diese Kombination zweier Krystalle heißt nach dem Erfinder ein Nikol). Beide Nikols sind in einer horizontalen Röhre angebracht, der Polarisator fest, der Analysator um die Achse der Röhre drehbar, welche Drehung man mit Hilfe eines im Grade geteilten Kreises ablesen kann. Der polarisierte Lichtstrahl fällt in die Achse des Apparates ein; stehen die Polarisationsebenen der beiden Nikols parallel, so ist das Gesichtsfeld hell und der Zeiger am geteilten Kreise zeigt auf 0°. Bei Drehung des Analysators um 90° ist das Gesichtsfeld dunkel, bei 180° wieder hell, bei 270° dunkel. Bringt man nun zwischen die beiden Nikols in eine verschlossene Röhre eingefüllt eine polarisierende Flüssigkeit, so zeigt sich, daß jetzt eine Links- oder Rechtsdrehung des Analysators nötig ist, um den ursprünglichen Helligkeits- oder Dunkelheitsgrad wieder herzustellen. Diese Drehung in Graden der Teilung ausgedrückt läßt Links- oder Rechtsdrehungsvermögen der Flüssigkeit zahlengemäß angeben. Das spezifische Drehungsvermögen einer Substanz berechnet sich nach der Formel $\alpha_D = \frac{100\,\varepsilon}{l\,d\,p}$, worin $\alpha_D$ das spezifische Drehungsvermögen für den Strahl D des Spektrums (gelbes Licht der mit Kochsalz leuchtend gemachten Flamme eines Bunsenbrenners), $\varepsilon$ den Mittelwert der Ablesungen für den Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitssäule, d die Dichte der Flüssigkeit bez. Lösung und p den Prozentgehalt der Lösung an gelöster Substanz bezeichnet. Für einfache Flüssigkeiten wird $p = 100$, so daß sich die Formel vereinfacht.

Endlich ist ein Wort über die Zerstreuung des Lichtes zu sagen (Dispersion). Das weiße Licht ist aus Strahlen verschiedener Brechbarkeit zusammengesetzt. Trifft es z. B. auf ein Prisma, so wird es in seine verschiedeuen Strahlengattungen zerlegt und das ursprünglich weiße Licht erscheint uns regenbogenfarbig. Lassen wir das Licht durch den schmalen Spalt eines besonderen Rohres mit Linse auf das Prisma fallen und beobachten letzteres an der Seite wo die zerstreuten Strahlen austreten durch ein Fernrohr, in welches die zerstreuten Strahlen mit Hilfe einer Sammellinse geworfen werden, so erscheint uns im Auge das sog. kontinuierliche Spektrum, d. h. ein Band, welches in vertikalen Streifen, die aber unmerklich ineinander übergehen, alle Strahlengattungen, mit anderen Worten, alle Regenbogenfarben zeigt, links mit Rot beginnend und rechts mit Violett endend. Stammte das weiße Licht von der Sonne, so zeigen sich im Spektrum feine schwarze Linien, die sog. Frauenhoferschen Linien. Besonders wichtig ist die Linie D, welche mitten im Gelb liegt und Strahlen mittlerer Brechbarkeit entspricht, daher optische Messungen meist mit gelbem Lichte ausgeführt werden. Bezeichnen $n_b$, $n_d$ und $n_h$ die Brechungsindexe für die Frauenhoferschen Linien B, D und H in Rot, Gelb und Violett, so kann der Wert $\frac{n_h - n_b}{n_d - 1}$ als Maß für das Farbenzerstreuungsvermögen dienen. Bei nahezu gleichem Brechungsvermögen für die mittleren Strahlen des

Spektrums können verschiedene Substanzen sehr ungleiches Farbenzerstreuungsvermögen besitzen. — Tritt zwischen die weiße Lichtquelle und den Spalt des Spektralapparates oder Spektroskops, wie man die oben beschriebene Einrichtung nennt, ein durchsichtiger gefärbter Gegenstand, so erscheint im Spektrum derjenige Teil minder hell, ja vielleicht schwarz, welcher etwa dieselbe Färbung hat, wie der durchsichtige Körper. Mit andern Worten: jeder durchsichtige Körper hat die Fähigkeit, Licht zu absorbieren, und zwar tritt dies besonders stark bei gefärbten Körpern auf: eine kleine Natriumflamme erscheint unter Umständen vor einer großen Natriumflamme schwarz. Im allgemeinen betrifft die Verdunkelung oder Auslöschung gewisser Teile im kontinuierlichen Spektrum durch gefärbte durchsichtige Medien solche Stellen, welche gleich gefärbt sind; doch ist dies nicht allgemein gültig, weil unser Auge nicht alle in einem gefärbten Lichte oder dergl. mehr enthaltenen Strahlengattungen wahrzunehmen vermag. Man nennt nun ein kontinuierliches Spektrum mit matten oder dunklen Partien ein Absorptionsspektrum.

Die umstehende Tabelle liefert zunächst Angaben über das Brechungs- und Drehungsvermögen der ätherischen Oele. Sie ist zusammengestellt nach den Ermittelungen von F. P. Dale (Piesse, Chimie des parfums 1890, p. 55), Buignet (Journ. Pharm. Chim. (3) 40, 1861, p. 261, 264, 331), R. Luboldt (Journ. f. prakt. Chemie 79, 1860, S. 352) und Skalweit (Chem. Centralbl. (3) 10, 1879, S. 367).

Zu dieser Tabelle ist noch folgendes zu bemerken. Spalte 1 bis 6 und 8 bis 10 enthalten Angaben nach Piesse. In Spalte 7 sind die Luboldtschen Zahlen eingetragen; dieselben wurden mit dem Mitscherlichschen Polarisationsapparat bei 100 mm Länge der Flüssigkeitssäule erhalten. Die Zahlen der letzten Spalte endlich sind von Skalweit berechnet worden, der sich der Formel $a_D = \frac{a}{pl}$ bediente; was diese Buchstaben bedeuten, ist nicht angeführt. Weiter ist zu Spalte 5 zu erinnern, daß für manche ätherische Oele, namentlich gelbgefärbt, die Beobachtung für den Strahl H nicht möglich war, und daß alsdann Strahl F oder G gewählt wurde (G bei Bergamott-, Kalmus-, Kassia-, Koriander-, Kubeben-, Geranium-, Grünminz-, Myrrhen-, Neroli-, Patschuli-, Thymianöl, F für Wermutöl).

Der Brechungsindex liegt für die meisten flüchtigen Oele zwischen 1,46 und 1,5 (Strahl A). Aus der Differenz $n_H - n_A$ ergibt sich die Länge des Spektrums; dieselbe beträgt etwa 0,028. Ausgezeichnete Stellungen nehmen Sassafras-, Myrrhen-, Wintergrün-, Nelken-, Anis- und Kassiaöl ein, die stärker brechen, und ebenso Kajeputöl, welches das geringste Refraktionsvermögen zeigt. Das spezifische Drehungsvermögen der ätherischen Oele ist sehr verschieden; man wird mit seiner Hilfe z. B. Verfälschungen der Oele mit Terpentinöl gewöhnlich konstatieren können, ebenso Verfälschungen des Bergamottöles u. s. w. Beachtlich ist auch, daß fette Oele kein Drehungsvermögen besitzen, so daß sie, wenn sie betrügerischer Weise zu flüchtigen Oelen zugemischt werden, deren Drehungsvermögen herabdrücken. Flückiger faßt das Verhalten der flüchtigen Oele gegen polarisiertes Licht in folgenden Regeln zusammen. Die Bestandteile ätherischer Oele sind teils optisch aktiv, teils inaktiv. Dem entsprechend ergeben sich die optischen Eigenschaften des Oeles aus denen seiner Gemengteile. Da nun die Mengenverhältnisse der letzteren wechselnd sind, so kann auch das Drehungsvermögen des ätherischen Oeles nicht konstant sein. Dazu kommt, daß Oxydation des Oeles, Gehalt an Wasser u. s. w. auf seine optischen Eigenschaften verändernd einwirkt, daß auch optisch inaktive Stoffe, die das Oel enthält, in gleicher Richtung sich geltend machen und daß dies natürlich in noch viel höherem Grade stattfindet, wenn das Oel etwa Bestandteile von entgegengesetztem Drehungsvermögen enthält. Somit kann durch alleinige Feststellung des optischen Verhaltens eines Oeles dessen Reinheit nicht konstatiert werden; in Verbindung

| Aetherisches Oel | Dichte bei 15,5° | Brechungsindex | | | | Drehung für 250 mm | Drehung für 100 mm | Dichte bei 12° | Brechungsindex für D | $\alpha_D$ | $\alpha_D$ nach Skalweit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Grad C. | A | D | H | | | | | | |
| Anisöl | 0,9852 | 10,5 | 1,5433 | 1,5566 | 1,6118 | — 1° | 0 | | | | |
| Arnikaöl | | | | | | | — 25,5° | | | | |
| Baldrianöl | | | | | | 0 | | | | | |
| Bergamottöl | 0,8825 | 22 | 1,4559 | 1,4625 | 1,4779 | + 23° | + 14,25° | 0,868 | 1,468 | + 18,45 | + 33 bis + 38 |
| Bittermandelöl | | | | | | | 0 | 1,059 | 1,550 | 0 | |
| Cedernöl | 0,9622 | 23 | 1,4978 | 1,5035 | 1,5238 | + 3° | | | | | |
| Cedratöl | 0,8584 | 18 | 1,4671 | 1,4731 | 1,4952 | + 156° | + 43 bis + 57° | 0,855 | 1,478 | + 88,88 | |
| Citronellaöl | 0,8908 | 21 | 1,4599 | 1,4659 | 1,4866 | — 4° | | | | | |
| Citronenöl | 0,8498 | 16,5 | 1,4667 | 1,4727 | 1,4946 | + 164° | | 0,851 | 1,479 | + 87,05 | + 139 bis + 164 |
| Dillöl | | | | | | | + 41° | | | | |
| Eukalyptusöl, von E. amygdalinus | 0,8812 | 13,5 | 1,4717 | 1,4788 | 1,5021 | — 136° | | | | | |
| Fenchelöl | 0,8922 | 11,5 | 1,4764 | 1,4834 | 1,5072 | + 206° | + 16,2° | 0,984 | 1,555 | + 8,13 | + 42 |
| Geraniumöl, indisch | 0,9043 | 21,5 | 1,4653 | 1,4714 | 1,4868 | — 4° | 0 bis — 1,25° | | | | |
| Grünminzöl | 0,9342 | 19 | 1,4767 | 1,4840 | 1,5015 | — 116° | — 20 bis — 27° | | | | |
| Ingweröl | | | | | | | — 4° | | | | |
| Kajeputöl | 0,9203 | 25,5 | 1,4561 | 1,4611 | 1,4778 | 0 | — 1,5° | | | | — 3 |
| Kalmusöl | 0,9410 | 11,0 | 1,4843 | 1,4911 | 1,5144 | + 42° | | 0,881 | 1,462 | + 48,80 | |
| Kamillenöl | | | | | | | | | | | |
| Kampheröl | | | | | | | + 36,25° | | | | |
| Kardamomenöl | | | | | | | + 13° | | | | |
| Kaskarillöl | 0,8956 | 10 | 1,4844 | 1,4918 | 1,5158 | + 26° | + 18° | | | | |
| Kassiaöl | 1,0297 | 19,5 | 1,5602 | 1,5748 | 1,6243 | 0 | 0 | | | | 0 |
| Kirschlorbeeröl | | | | | | | 0 | | | | |
| Kopaivabalsamöl | | | | | | | — 19° | | | — 17,33 | |
| Korianderöl | 0,8775 | 10 | 1,4592 | 1,4652 | 1,4805 | + 21° ? | + 10,5° | | | | |
| Krauseminzöl | | | | | | | — 16,5 bis — 44,5° | | | | |
| Kretischdostenöl | | | | | | | + 3° | | | | |
| Kubebenöl | 0,9414 | 10 | 1,4953 | 1,5011 | 1,5160 | | — 26° | | | | |
| Kümmelöl | 0,9121 | 10 | 1,4829 | 1,4903 | 1,5142 | + 63° | + 76° bis + 96° | 0,916 | 1,493 | + 87,33 | |
| Lavendelöl | 0,8903 | 20 | 1,4586 | 1,4648 | 1,4862 | — 20° | — 6 bis — 11,7° | 0,886 | 1,467 | — 21,20 | — 25 bis — 32 |
| Lemongrasöl | 0,8932 | 24 | | 1,4705 | | — 3° ? | 0 bis — 0,5° | | | | |
| Limettöl | | | | | | | + 52° | | | | |
| Lorbeeröl | 0,8808 | 18,5 | 1,4944 | 1,5022 | 1,5420 | — 6° | | | | | |
| Majoranöl | | | | | | | deutsch + 23°<br>französ. + 18° | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Muskatnußöl | 0,8826 | 24 | 1,4644 | 1,4709 | 1,4934 | + 44° | | 0,874 | | 1,483 | + 34,28 |
| Muskatblütenöl | | | | | | | + 15,5° | | | | |
| Myrrhenöl | 1,0189 | 7,5° | 1,5196 | 1,5278 | 1,5472 | — 136° | | | | | + 24 |
| Myrtenöl | 0,8911 | 14 | 1,4623 | 1,4680 | 1,4879 | + 21° | + 17° | | | | |
| Nelkenöl | 1,0475 | 17 | 1,5213 | 1,5312 | 1,5666 | — 4° | 0 | 1,542 | 1,061 | 0 | — 96 |
| Neroliöl | 0,8789 | 18 | 1,4614 | 1,4676 | 1,4835 | + 15° | + 20 bis + 32,5° | | | + 10,25 | |
| Orangenblütenöl | 0,8780 | | 1,4780 | | | | | | | | |
| Patschuliöl | 0,9554 | 21 | 1,4990 | 1,5050 | 1,5194 | — 120° | | | | | |
| Petersilienöl | | | | | | | — 14,25° | | | | |
| Petitgrainsöl | 0,8765 | 21 | 1,4536 | 1,4600 | 1,4808 | + 26° | + 19° | | | + 20,47 | |
| Pfefferöl | | | | | | | — 13° | | | | |
| Pfefferminzöl | 0,9028 | 14,5 | 1,4612 | 1,4670 | 1,4854 | — 72° | deutsch — 20°<br>englisch — 23,5° | 0,904 | 1,469 | engl. — 34,29<br>franz. — 14,30 | — 105 |
| Poleyöl | | | | | | | — 5,75° | | | | |
| Pomeranzenschalenöl | 0,8509 | 20 | 1,4633 | 1,4699 | 1,4916 | + 32° ? | süß + 82°<br>bitter + 92° | | | | + 64 |
| Portugalöl | | | | | | | | | | + 105,20 | |
| Rainfarnöl | | | | | | | — 5,5° | | | | |
| Rautenöl | | | | | | | aus Kraut — 5°<br>aus Frucht — 21° | | | | |
| Römischkamillenöl | | | | | | | + 52° | | | | |
| Rosenöl | 0,8912 | 25,5 | 1,4567 | 1,4627 | 1,4835 | — 7° | — 3° | | | | — 7,5 |
| Rosenholzöl | 0,9064 | 17 | 1,4813 | 1,4903 | 1,5113 | — 16° | | | | | |
| Rosmarinöl | 0,9080 | 16 | 1,4632 | 1,4688 | 1,4867 | + 17° | + 2,2°<br>französ. — 19,5° | 0,896 | 1,475 | + 14,67 | + 18 |
| Salbeiöl | | | | | | | + 7,5° | | | | |
| Santelholzöl | 0,9750 | 24 | 1,4959 | 1,5021 | 1,5227 | — 50° | | | | | |
| Sassafrasöl | | | | | | | 0 | 1,087 | 1,541 | + 2,45 | |
| Senföl | | | | | | | 0 | | | | |
| Sternanisöl | | | | | | | 0 | | | | |
| Terpentinöl | 0,8727 | 13 | 1,4672 | 1,4732 | 1,4938 | — 79° | rohes deutsch. + 14,6°<br>amerik. + 13,5°<br>rektif. + 14,6°<br>französ. — 18,2° | 0,867 | 1,476 | — 43,50 | — 40<br>franz. — 38 bis — 40<br>amerik. + 14<br>russisch + 32 |
| * Thymianöl | 0,8843 | 19 | 1,4695 | 1,4754 | 1,4909 | | — 25° | 0,890 | 1,483 | — 11,23 | |
| Wachholderöl | | | | | | | Holz — 15° Beeren — 35,5 | | | | |
| Wermutöl | 0,9122 | 18 | 1,4631 | 1,4688 | 1,4756 | | | | | | |
| Wintergrünöl | 1,1423 | 15 | 1,5163 | 1,5278 | 1,5737 | + 3° | 0 | | | | |
| Wurmsamenöl | | | | | | | — 3,5° | | | | |
| Zimmtöl | | | | | | | 0 | | | | |

mit anderen Untersuchungsmethoden ist aber die optische als wertvolles Hilfsmittel anzusehen.

Die spektroskopische Untersuchung der ätherischen Oele ist hauptsächlich von W. N. Hartley und A. K. Huntington angeregt und verfolgt worden (Chemical News 40, 1879, p. 269. — 41, 1880, p. 291). Dieselben fanden, daß die Terpene $C_{10}H_{16}$ die ultravioletten Strahlen des Spektrums ziemlich kräftig zu absorbieren vermögen, während die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ ein viel höheres Absorptionsvermögen für die Strahlen größerer Brechbarkeit besitzen und Cymol $C_{10}H_{14}$ ein so charakterisches Absorptionsspektrum liefert, daß man mit seiner Hilfe das Cymol noch in Verdünnung mit 5000 Vol. Alkohol bei 15 mm Schichtenstärke nachweisen kann. Benzol und seine Derivate absorbieren des Ultraviolett viel stärker als Terpene; durch Verdünnung der ätherischen Oele mit Alkohol lassen sich solche Körper der aromatischen Reihen mitunter sicher erkennen, ja der Menge nach schätzen. Zu beachten ist endlich, daß Terpene oder deren Oxydationsprodukte im reinen Zustande kein Absorptionsspektrum liefern.

Auf das spektroskopische Verhalten läßt sich folgende Einteilung der flüchtigen Oele begründen:

1. Oele, welche kontinuierliche Spektra liefern.
   Ausstralen aus Terpentinöl; Birkenrindenöl; Kajeputen und Karven; Kalmus-, Citronen-, Citronella-, Cedernholz-, Kubebenöl. Hesperiden aus Orangeschalenöl. Indisch Geranium-, Wachholder-, Lavendel-, Linaloeöl. Menthol und der Kohlenwasserstoff aus Muskatnußöl. Patschuli-, Rosen-, Rosenholz-, Rosmarin-, Santelholz-, Vetiveröl. Tereben und Terebenthen.
2. Oele, welche das Absorptionsspektrum des Cymols zeigen.
   Thymian-, Limonen-, Muskatnuß- und Kümmelöl.
3. Oele, deren verdünnte Lösungen Absorptionsbanden geben.
   Anis-, Bay-, Bergamott-, Bittermandel-, Kassia-, Pfefferminz-, Nelken-, Piment, Thymianöl. Karvol aus Kümmelöl, Myristikol aus Muskatnußöl, das blaue Oel des Patschuliöls.

Weiter hat C. Hock speziell solche Oele untersucht, die Cörulein enthalten. (Chem. Centralbl. (3) 14, 1883, S. 205). Kamillen-, Wermut- und Schafgarbenöl geben in Rot und Orange bei B, C und C $^2/_3$ D genau in derselben Lage drei Absorptionsstreifen. Dieselben zeigte noch stärker das reine blaue Oel. — Endlich hat sich mit spektroskopischen Untersuchungen flüchtiger Oele auch A. Tichomirow beschäftigt (Chem. Centralbl. (3) 19, 1888, S. 1437). Nach ihm geben Bergamott- und Kajeputöl das Chlorophyllspektrum. Pomeranzenblüten- und Pfefferminzöl liefern dagegen erst Absorptionsspektra, wenn man sie einer besonderen chemischen Behandlung unterwirft, ersteres mit einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit, letzteres mit Essig- oder Salpetersäure schüttelt. Das Neroliöl wird dabei rot bis purpurn, das Pfefferminzöl grün bis blau; beide zeigen nun charakteristische Absorptionen des Lichtes.

Löslichkeit der flüchtigen Oele. Die ätherischen Oele lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen u. s. w., jedoch natürlich nicht mit gleicher Leichtigkeit, auf. In Wasser ist ihre Löslichkeit sehr gering, ja es handelt sich bei den sog. Lösungen flüchtiger Oele in Wasser in der Regel wohl nur um Mischungen. Besonders interessant und technisch wichtig ist das Verhalten der Oele gegen Wasser und gegen Alkohol.

Verhalten gegen Wasser. Was über die sog. destillierten Wässer und über das Wasser der Destillation bereits früher (S. 43) gesagt wurde, soll hier nicht wiederholt werden. Dagegen sei hinzugefügt, daß es mitunter von pharmazeutischer Wichtigkeit ist, ätherisches Oel möglichst fein im Wasser zu verteilen (was man wohl auch „lösen" nennt). Hierzu sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden (Chem. Centralbl. (3) 19, 1888, S. 129. — Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1477). L. Igel will das Oel zunächst auf Filterpapier ausgießen und dieses dann in kleine

Stücke zerschneiden, diese aber dann so lange mit Wasser (1 g auf einen Tropfen Oel) ausschütteln, bis das Ganze ein Brei geworden ist. Alsdann soll man vorsichtig und unter Schütteln, so viel Wasser zugeben, daß man abfiltrieren kann. — O. Curtmann verwirft die übliche Methode, das ätherische Oel durch Verreiben mit Magnesia oder Kalkphosphat erst fein zu verteilen und dann mit Wasser aufzunehmen, empfiehlt vielmehr hierzu Talk oder mit Salzsäure ausgekochten Kieselgur zu nehmen. — Bergmann endlich weist darauf hin, daß Wasser, welches Ammoniakseife enthält, sehr große Massen ätherisches Oel aufzunehmen vermag.

Wichtiger ist die Alkohollöslichkeit der flüchtigen Oele. Wir geben hierüber die von Maier reproduzierten und von Zeller herrührenden Mitteilungen.

Man kann die Oele, wie folgt, nach ihrer Alkohollöslichkeit gruppieren:

1. Oele, die im absoluten Alkohol nicht in jedem Verhältnis löslich sind.
   Arnika-, Kubeben-, Rosenöl.
2. Oele, die sich schon in Alkohol mit D = 0,85 in jedem Verhältnisse lösen.
   Asarum-, Asafoetida-, Baldrian-, Bittermandel-, Elemi-, Galgant-, Kajeput-, Kalmus-, Kardamomen-, Knoblauch-, Krauseminz-, Kümmel-, Lavendel-, Lebensbaum-, Majoran-, Massoy-, Nelken-, Quendel-, Rainfarrn-, Rosmarin-, Salbei-, Senf-, Spiklavendel-, Spiräa-, Thymian-, Wermut-, Wintergrün-, Wurmsamen-, Zimmt-, Zittweröl.
3. Oele, die sich in 0,5 bis 6 Teilen Alkohol von D = 0,85 lösen.
   Anis- (5), Arnikawurzel- (5 bis 6), Bergamott- (0,5), Dosten- (6), Fenchel- (2 bis 4), Kaskarill- (1 bis 2), Melissen- (5 bis 6, Muskatblüten- (6), Neroli- (1 bis 3), Petersilien- (1 bis 3), Pfefferminz- (1 bis 3), Rauten- (1), Römischkümmel- (3), Sadebaum- (2), Sassafras- (4 bis 5), Schafgarben- (1), Sternanis (5 bis 6), Ysopöl (1 bis 4).
4. Oele, die sich in Alkohol von D = 0,85 schwer lösen.
   Gagel- (50), Kamillen- (8 bis 10), Schwarzkümmel- (30), Terpentinöl (10 bis 12).
5. Oele, die sich in Alkohol von D = 0,85 schwer und nicht klar lösen.
   Arnikablüten- (100), Citronen- (10), Kopaivabalsam- (20 bis 30), Kubeben- (27), Pomeranzenschalen- (7 bis 10), Rosen- (100), Wachholderbeeröl (10 bis 12).

Nicht trübende Oele. Für die Likörfabrikation und ähnliche Zwecke ist es wesentlich, daß die als Riech- und Geschmackstoffe verwendeten flüchtigen Oele beim Eintragen in Alkohol nicht trübe Ausscheidungen liefern. Solche trübende Stoffe enthalten die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele weniger, als die sauerstofffreien, sowie die in Weingeist schwer löslichen mehr, als die leichter darin löslichen. Außer der Menge und Art des angewendeten ätherischen Oeles kommt für die Stärke der Trübung (des Branntweinsatzes) noch der Gehalt des Alkohols in Frage. Zu den nicht trübenden Oelen gehören die in Klasse 2 und allenfalls 3 aufgezählten, während Klasse 4, namentlich aber 1 und 5 stark trübende Oele umfassen. Bei der fraktionierten Destillation der ätherischen Oele erhält man zuletzt den schwereren Anteil, welcher im Handel als extrastarkes Oel bezeichnet wird. Derselbe ist in der Regel in 50 prozentigem Weingeist klar löslich, ja trübt sogar 25 prozentigen Branntwein nicht, gehört also zu den nicht trübenden Oelen.

Nicht trübende Essenzen und Extrakte sind weingeistige Lösungen von ätherischen Oelen, denen durch Absitzenlassen u. s. w. und Abgießen die trübenden Bestandteile genommen sind, bezüglich alkoholische Pflanzenauszüge von gleicher Beschaffenheit.

Wird das ätherische Oel mit 10 Teilen 50 prozentigem Weingeist zusammengeschüttelt, so lösen sich die trübenden Bestandteile nicht mit auf. Die klar abgezogene Lösung kann dann für 50 prozentigen Branntwein, ohne daß letzterer ge-

trübt wird, benutzt werden. Gewöhnlich nimmt man aber den Weingeist zur Lösung des Oeles doppelt so stark, wie den Branntwein, um ganz sicher zu gehen. Weingeistige Lösungen solcher ätherischer Oele, die in der Kälte Stearopten ausscheiden, würden gleichfalls in der Kälte krystallinische Substanzen absetzen; man muß daher einige Male die Oele bis zum Siedepunkte erhitzen, worauf sie die Eigenschaft zu krystallisieren verlieren. Zur Herstellung nicht trübender Extrakte nimmt man 1 bis 4 Prozent vom Gewichte der Pflanzenstoffe an Alkohol mit 65 bis 70 Prozent, nur bei sehr wasserhaltigen Stoffen noch stärkeren Alkohol (nach H. Popper, die Fabrikation der nicht trübenden ätherischen Essenzen und Extrakte; Wien 1889).

---

## Zweites Kapitel.

# Chemische Eigenschaften und Zusammensetzung der flüchtigen Oele.

---

### 1. Chemische Eigenschaften. Nachtrag zu Seite 4 bis 7.

Was im allgemeinen über die chemischen Eigenschaften der flüchtigen Oele in der Einleitung gesagt wurde, bedarf nur noch einer Erweiterung und eines Zusatzes. Ersterer bezieht sich auf das Verhalten der ätherischen Oele gegen Sauerstoff, letzterer auf die Wirkung der flüchtigen Oele, besonders auf ihre antiseptischen Eigenschaften. Die chemischen Reaktionen, welche praktisches oder theoretisches Interesse besitzen, sind unter dem Abschnitt über die Zusammensetzung der flüchtigen Oele, wie dem Kapitel über ihre Untersuchung ausführlicher behandelt.

Flüchtige Oele und Sauerstoff. Bereits C. F. Schönbein sprach die Ansicht aus, daß der Sauerstoff der Luft zuerst durch die ätherischen Oele ozonisiert werde und daß alsdann durch das gebildete Ozon das Oel selbst Oxydation erleide (Liebigs Annalen 102, 1857, S. 129. — Journ. f. prakt. Chemie 75, 1858, S. 73). Ozon macht bekanntlich schon in der Kälte das Jod aus Jodkalium frei, welches dann Stärkekleister bläut. Wird nun Jodkaliumstärkekleister mit Luft und z. B. Bittermandelöl im Dunklen geschüttelt, so zeigt sich keine Einwirkung, wohl aber tritt im Lichte sofort starke Blaufärbung auf. Auch die Bildung von Benzoësäure aus Bittermandelöl findet im Lichte schneller statt als im Dunklen. Frisch mit Luft geschütteltes Bittermandelöl vermag Ozon in sich anzuhäufen, welches allerdings beim Stehen zur Oxydation des Oeles selbst dient; ähnlich verhält sich auch Terpentinöl. — Etwas andere Ideen sprach C. T. Kingzett über das Verhalten der ätherischen Oele gegen Sauerstoff aus (Chemical News 32, 1875, p. 138. — 34, 1876, p. 127, 135. — 39, 1879, p. 279. — Chem. Centralbl. (3) 19, 1888, S. 472, 1363. — 61, 1, 1890, S. 574). Nach ihm addieren die ätherischen Oele Sauerstoff, wobei Kampherperoxyd entsteht (camphoric peroxide) $C_{10}H_{14}O_4$. Kommt dieser Körper mit Wasser in Berührung, so bildet sich Kamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ und Wasserstoffsuperoxyd geht in Lösung: $C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O = C_{10}H_{16}O_4 + H_2O_2$. Es gilt dies jedoch nur für die Terpene oder terpenhaltige Oele, sowie für Cymol.

Letzteres soll bei Insolation durch Sonnenlicht und Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung oxydiert werden: $C_{10}H_{14} + 3O_2 = C_8H_8O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O_2$, also eine Toluyl- und Essigsäure liefern. Bei Terpentinöl, welches mit Wasser gemischt ist und durch welches im Sonnenlichte Luft geleitet wird, beginnt die Oxydation nur langsam, geht aber dann rascher vorwärts bis zu einem Maximum, welches wieder von einer Verminderung der Sauerstoffaufnahme gefolgt wird. Das Oel wird spezifisch schwerer und bekommt einen höheren Siedepunkt. Wird oxydiertes Oel zu frischem gegeben, so erhält letzteres die Fähigkeit, sich zu oxydieren. Das Wasser enthält Wasserstoffsuperoxyd, neben Kampher- und Essigsäure; die Lösung schmeckt etwas bitter, ist nicht giftig, wirkt auf Farbstoffe (der Kleider u. s. w.) nicht ein und besitzt einen hohen antiseptischen Wert, für welchen Wasserstoffsuperoxyd und Kamphersäure maßgebend sind. Diese Lösung nennt Kingzett, der sie technisch als Desinfektionsmittel hergestellt hat, Sanitas. Er stellte auch den „größten Sauerstoffverbauch" für eine Reihe von flüchtigen Oelen fest, indem er bestimmte Gewichtsmengen der Oele mit gleichen Luft- und Wassermengen in Röhren einschloß und dem Sonnenlichte aussetzte, dann aber die Menge des übriggebliebenen Sauerstoffes bestimmte. Wenn die größte verbrauchte Menge = 100 gesetzt wird (russisches und schwedisches Terpentinöl), so folgen sich die Oele in dieser Reihe: 89,4 für schweizer Terpentinöl; 78,9 für amerikanisches Terpentinöl; 75 für Eukalyptusöl u. s. w. — Wird das Wasser vom Oele abgegossen und abgedampft, so hinterbleibt ein Stoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3$, der sich bis auf 5 Prozent wieder in Wasser löst und bei 100° flüchtig war. Kingzett nennt den Körper „löslicher Kampher". Derselbe soll nach seinen neueren Untersuchungen bei Gegenwart von Wasser in Wasserstoffsuperoxyd und Kamphorogenol $C_{10}H_{16}O_2$ zerfallen, außerdem soll ein thymolartiger Körper $C_{10}H_{14}O$ entstehen. Auf den Widerspruch von H. Yoshida hin (Chem. Centralbl. (3) 19, 1888, S. 1098) bezeichnete jedoch Kingzett die letzteren Angaben als irrig und gab an, Kamphorogenol sei ein Gemisch aus Kampher und flüchtigem Oel. Dagegen hat Kingzett auch in seiner neuesten Arbeit noch die Thatsache der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Zersetzung des Körpers, der sich in dem Präparat „Sanitas" findet, durch Wasser aufrecht erhalten; aber jenen Körper formuliert er jetzt $C_{10}H_{16}O_3$, gibt die Gleichung zu $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O_2$ an und nennt jetzt den nicht krystallisierbaren Körper $C_{10}H_{16}O_2$ löslichen Kampher.

Auch G. Bellucci hat Versuche über die ozonisierende Wirkung der ätherischen Oele angestellt (Berl. Ber. 12, 1879, S. 1699) und ist zu den Schlüssen gekommen, daß bei allen Oelen die ozonisierende Kraft am stärksten im direkten Sonnenlichte ist, einige nach geschehener Insolation auch im Dunklen weiter wirken, endlich andere im Dunkeln sofort aufhören, der Sauerstoff der Luft zu aktivieren (Bergamott-, Lavendel-, Nelkenöl). — Weiter konstatierte M. Bardsky (Chem. Centralbl. (3) 13, 1882, S. 803), daß in Luft aufbewahrtes Eukalyptus-, Pfefferminz- oder Terpentinöl beim Ausschütteln mit Wasser an letzteres Wasserstoffsuperoxyd abgaben und daß sich in dem durch Kochen vom $H_2O_2$ befreiten Wasser mit einiger Sicherheit Stickstofftrioxyd $N_2O_3$ nachweisen ließ, welches also durch Oxydation des Stickstoffes der Luft entstanden sein mußte. — Endlich hat sich G. Papasogli mit dem in Frage stehenden Gegenstande beschäftigt (Chem. Centralbl. (3) 19, 1888, S. 1548). Auch er fand, daß längere Zeit mit Wasser geschütteltes Terpentinöl Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Weiter war aber darin Kamphersäure, Ameisen- und Essigsäure und wahrscheinlich Kampherharzsäure enthalten (was das sei, ist nicht gesagt). Auch gelang es Papasogli aus dem Wasser, welches mit Terpentinöl lange Zeit in Berührung geblieben war, einen mit Kampholsäure isomeren Körper $C_{10}H_{18}O_2$ in Nadeln krystallisiert zu erhalten. Das oxydierte Terpentinöl schied beim Behandeln mit Natrium das Natriumsalz einer Oxysylvinsäure $C_{20}H_{30}O_4$ aus. 2 ccm Eukalyptusöl absorbierten in 8 Monaten 122 ccm Sauerstoff, wobei 46 ccm Kohlensäure austraten; das Oel enthielt danach Wasserstoffsuperoxyd, aber kein Ozon. Es war dies durch Lackmuspapier nachzuweisen, welches von Ozon, aber nicht von Wasserstoffsuperoxyd gebleicht wird. Die Luft von Nadelholzwäldern enthält $H_2O_2$, aber nicht Ozon. — Das Wasser, welches lange unter Terpentinöl gestanden hatte, war thatsächlich, wie Kingzett gefunden hat, ein gutes Konservierungsmittel für Fleisch, machte riechendes Fleisch wieder gesund, zerstörte Mikroorganismen und scheint sonach zur Wundbehandlung geeignet zu sein. —

Das Resultat aller dieser Untersuchungen dürfte also dahin zusammengefaßt werden können: daß alle terpenhaltigen ätherischen Oele

im Lichte und womöglich bei Gegenwart von Wasser Oxydationen erleiden, bei denen Wasserstoffsuperoxyd und saure Produkte (Kampher-, Essigsäure) entstehen, daß es dagegen sehr zweifelhaft ist, ob sich Ozon bildet.

Physiologische und antiseptische Wirkung der flüchtigen Oele. Die ätherischen Oele werden innerlich als Oelzucker und in Lösungen, äußerlich für sich, in Form von Lösungen, Mischungen mit Wasser, Salben u. s. w. medizinisch angewendet, und zwar heute lange nicht so häufig wie früher. Doch sind noch eine ganze Reihe von Hausmitteln beliebt, deren wirksames Prinzip das ätherische Oel sein dürfte, so namentlich eine Reihe alkoholischer Pflanzenextrakte. Es ist also nicht überflüssig, über die Wirkung der Oele beim Gebrauch als Heilmittel ein paar Worte zu sagen. Aeußerlich angewendet rufen sie vielfach Rötung der Haut, also Hautreiz, ja Blasenbildung hervor; die eingeriebene Stelle erwärmt sich, ja brennt unter Umständen energisch (z. B. bei Senföl). Die schwefelhaltigen flüchtigen Oele rufen außerdem noch durch ihren Geruch heftiges Thränen der Augen, mitunter Nieß- und Hustenreiz hervor. Aus allen diesen Gründen werden ätherische Oele zu Einreibungen bei rheumatischen Schmerzen, bei Gesichts- und Kopfschmerz, bei Lähmungen u. s. w. angewendet. Innerlich gegeben sind fast alle ätherischen Oele in großen oder zu häufig gegebenen Dosen Gifte, unter Umständen tödliche Gifte. Eine gewisse Zahl von Oelen ist indessen bei sachgemäßer Verwendung als Heilmittel auch innerlich brauchbar. So gehören hierher eine Reihe von wurmabtriebenden oder blähungserregenden Oelen, von solchen, welche krampfstillend und desinfizierend (bei Hals-, Lungenkrankheiten u. s. w.) wirken oder choleraähnliche Zustände beseitigen. Andere flüchtige Oele sind harntreibend und wirken auf Gallensteine lösend; auch als schweißtreibende Mittel sind sie zum Teil im Gebrauch. Die betreffenden Verwendungsweisen medizinischer Art finden sich in der Beschreibung der flüchtigen Oele aufgeführt.

Hier ist nur auf die antiseptische Wirkung der ätherischen Oele noch etwas näher einzugehen.

Wie schon erwähnt, will Kingzett flüchtiges Oel mit Wasser und Luft im Sonnenlichte in Berührung lassen und die hierbei entstehende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, Kamphersäure u. s. w. als Desinfiziens benutzen. M. Chamberland hat 115 ätherische Oele bezüglich ihrer Wirkung auf Milzbrand und Bazillen der Gartenerde geprüft. Er fand, daß 14 davon (darunter Nelkenöl) die Entwickelung des Milzbrandes zulassen, 102 sie hindern und 8 den Milzbrand beseitigen (darunter Ceylonzimmtöl in 4 Tagen). Die innerliche Verabreichung oder Einspritzung des Oeles unter die Haut bei milzbrandkranken Tieren hatte aber keinen Erfolg (Chem. Centralbl. (3) 18, 1887, S. 1259). G. Riedlin fand, daß Terpentinöl in 1 prozentiger Löjung kräftig hindernd auf den Bakterienwachstum einwirkte, während dem Lavendel-, Eukalyptus- und Rosmarinöl stark antiseptische Eigenschaften zukommen (Centralbl. (3) 19, 1888, S. 1466). S. Aradas endlich fand, daß Lavendel-, Terpentin-, Neroli-, Bergamott-, Krauseminz-, Melissen-, Citronen-, Rosmarin-, Eukalyptus-, Rosen- und Bittermandelöl auf Kulturen des Bacillus dysenterius nur kurze Zeit verzögernd einwirken und auch gegen andere Mikroorganismen sich ähnlich verhalten, so daß sie keinen antiseptischen Wert besitzen. (Centralbl. 60, 2, 1889, S. 464). Bemerkt sei endlich, daß in den Köper gebrachte ätherische Oel zum Teil durch die Lunge ausgeschieden werden und also doch vielleicht als Heilmittel für Lungenkrankheiten einen gewissen Wert haben.

## 2. Zusammensetzung der flüchtigen Oele.

### a) Geschichtliches.

Die Parfümerie, welche sich auf Verwendung flüchtiger Oele in Form wohlriechender Salben, Oele, Wässer u. s. w. gründet, ist eine sehr lange geübte Kunst, deren Ursprung in religiösen Vorschriften und kirchlichen Gebräuchen zu suchen sein dürfte. Schon lange, ehe der Begriff „ätherisches Oel“ auftauchte, wurden Harze und Balsame als Räuchermittel verwendet, und die Bibel erwähnt bereits Weihrauch, Myrrhen, Aloë, Santelholz, Muskatnuß, Nelken u. s. w., alles orientalischen Pflanzen entstammende Riechstoffe. Die Juden machten von solchen Räucherstoffen bei gottesdienstlichen Handlungen reichlich Gebrauch, bedienten sich aber auch des Parfüms zu Toilettenzwecken und salbten sich, wie auch andere orientalische Völker, ein; ebenso wurde der Leichnam einbalsamiert, ehe er bestattet wurde. Chinesen, Perser und Araber verbrauchten Parfüme in großen Mengen, die Chinesen sogar als Zusatz zu Speisen. Die Skythen kannten nach Herodots Zeugnis aus Cypressen- und Cedernholz mit Weihrauch und Wasser bereitete Schönheitsmittel. Die ägyptischen Frauen trugen Sachets (d. i. Riechpulver in Säckchen) bei sich, und noch heute zeigen die bei Mumien gefundenen Riechfläschchen u. s. w. den bedeutenden Verbrauch an Parfüms an. Auch bei den Griechen wurden den Göttern wohlriechende Stoffe verbrannt, und die Toilettenparfümerie entwickelte sich bei den Athenern in hohem Grade. Der Luxus, welchen die Römer, mit wohlriechenden Stoffen trieben, ist genügend bekannt; er hat sich in Italien erhalten und namentlich zur Renaissancezeit wieder an Ausbreitung gewonnen, während in England erst im Zeitalter der Elisabeth der Verbrauch an Parfüms allgemeiner wurde. Im übrigen war es das Zeitalter der Kreuzzüge, welches orientalische Gewohnheiten auch in dieser Beziehung nach Europa verpflanzte und besonders in Frankreich der Erzeugung wohlriechender Präparate Eingang verschaffte; noch heute ist besonders an der mittelländischen Küste Frankreichs und in Paris der Hauptsitz der kontinentalen Parfümeriefabrikation (Piesse, histoire des parfums).

Von wirklichen ätherischen Oelen erwähnen Schriftsteller der Alten das Terpentinöl (Harzöl, Pisselaion, aqua ardens, spiritus terebinthinae); aber erst vom 13. Jahrhundert ab werden auch andere ätherische Oele, namentlich das Rosmarinöl bekannt und erst 1700 kommt die Bezeichnung „ätherisches Oel“ (huile aetherée, durch Lemery) auf; die Verbesserung des Destillationsverfahren machte die Darstellung bereits zahlreicher flüchtiger Oele möglich. Den eigentümlichen Geruch der ätherischen Oele schob man einem bestimmten, höchst flüchtigen, kaum wägbaren Körper zu, welchen Boerhave 1732 als spiritus rector bezeichnete, eine Ansicht, die bekanntlich auch noch in neuerer Zeit vertreten und zum Teil chemisch gestützt worden ist. Fourcroy suchte dagegen 1798 zu beweisen, daß der Geruch den Oelen selbst zukomme, welche Ansicht seitdem — ohne sicher bewiesen zu sein, wie uns scheint, — die allgemeinere geworden ist.

Erst in unserem Jahrhundert wurde aber durch die Fortschritte, welche die organische Chemie machte, eine genauere Untersuchung der flüchtigen Oele möglich. Dumas, Blanchet und Sell, Berthelot, Soubeiran und Capitaine, Deville, Wiggers u. A. haben sich dabei das Ver-

dienst der Bahnbrecher erworben, während Kekulé, Tilden, Shenstone, Gladstone, Riban, Armstrong, Brühl u. A., hauptsächlich aber Wallach unsere Kenntnisse über die Natur der ätherischen Oele in neuerer Zeit gewaltig erweitert und bis zu einem gewissen Grade abgerundet haben.

Man fand zunächst, daß sehr viele flüchtige Oele die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besitzen, welchen Kohlenwasserstoff wir heute Terpene nennen. Solche Terpene gab es aber eine größere Anzahl, die zuerst für durchaus verschieden gehalten und je nach dem Oele, aus welchem sie stammen, mit verschiedenen Namen bezeichnet wurden (Karven aus Kümmelöl, Citren aus Citronenöl, Cinen aus Wurmsamenöl, Bergamen aus Bergamottöl u. s. w.). Diese isomeren Terpene lieferten in der Hitze oder bei Behandlung mit Schwefelsäure wiederum isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe mit neuen charakteristischen Eigenschaften. Wichtig war auch die Beobachtung, daß Terpene mit Chlorwasserstoff krystallisierende Verbindungen bildeten; so das Terpentinöl, welches völlig aus $C_{10}H_{16}$ besteht, ein krystallinisches und ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, das Citronenöl ein festes Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$. Ebenso wurde aus Terpentinöl und anderen Oelen ein krystallisiertes Terpendihydrat $C_{10}H_{16}$, $2H_2O$ dargestellt. Berthelot konstatierte die interessante Thatsache, daß es zwei isomere Terpentinöle gibt, das links drehende Terebenten und das rechts drehende Australen, welche mit Chlorwasserstoff isomere Monochlorhydrate, mit rauchender Salzsäure aber ein Dichlorhydrat liefern, welches mit dem aus Citronenöl identisch ist. Aus den festen Monochlorhydraten erhält man durch vorsichtige Abspaltung von HCl die krystallinischen isomeren Kohlenwasserstoffe Terekamphen und Austrakamphen, unter besonderen Umständen auch das isomere inaktive Kamphen. Beim Erhitzen für sich verwandeln sich die isomeren Terpentinöle in Iso- oder Austraterében, welche dasselbe Dichlorhydrat wie Citronenöl liefern. Es sind nun zwei Reihen von Terpenen $C_{10}H_{16}$ zu unterscheiden, die einatomige oder Kampholreihe (welche Monochlorhydrat, Kamphene und Kampholalkohole $C_{10}H_{16}O$) und die zweiatomige oder Terpilreihe (welche Dichlorhydrate, Terpilen $C_{10}H_{16}$ und Dihydrate $C_{10}H_{20}O_2$ liefert). Da die isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in naher Beziehung zum Kampher stehen, nannte man sie zuerst Kamphene, welcher Ausdruck später als ungeeignet verworfen und durch die Bezeichnung Terpene ersetzt wurde. Die Terpene stehen, wie man später fand, in naher Beziehung zum Cymol $C_{10}H_{14}$. Man lernte sie durch Tilden und Shenstone in zwei Reihen gruppieren, deren erstere Terpene vom Siedepunkt 160°, deren zweite solche vom Siedepunkte 174° umfaßt. Namentlich die Nitrosylchloride der beiden Terpenarten ($C_{10}H_{16}NOCl$) waren zur Charakterisierung der Terpene geeignet. Durch Wallach wurde erst völliges Licht auf das Gebiet der Terpene verbreitet, wovon der nächste Abschnitt handeln soll. Da die reinen Terpene mehr oder weniger nach Citronen- oder Orangenöl riechen, so müssen besondere Bestandteile der flüchtigen Oele für deren unterscheidende Geruchseigenschaften bedingend sein; der spiritus rector ist also nicht ohne chemische Stütze (Nach Roscoë, ausf. Lehrb. d. Chemie, 4. Bd., 2. Teil, S. 1140 bis 1143). — Solche andere Bestandteile der flüchtigen Oele sind nun ebenfalls seit langer Zeit schon bekannt, allen voran die sog. Kampherarten. Der gewöhnliche Kampher $C_{10}H_{16}O$ scheint eine ketonartige Verbindung zu sein, der Borneokampher $C_{10}H_{18}O$ dagegen ist ein Alkohol ($C_{10}H_{17}OH$). Ersterer kam zuerst durch die Araber nach Europa und

bildete ein kostbares Arzneimittel; der Borneokampher ist seit dem 17. Jahrhundert bei uns bekannt, aber war und ist seines höheren Preises und seiner größeren Seltenheit wegen wenig im Gebrauch. Zu beiden Kampherarten lernte man nach und nach zahlreiche Isomere kennen, welche ebenfalls in ätherischen Oelen auftreten, so z. B. Anthemol $C_{10}H_{16}O$, Cineol $C_{10}H_{18}O$, Geraniol $C_{10}H_{18}O$, Koriandrol $C_{10}H_{18}O$, Tanacetol $C_{10}H_{18}O$ u. s. w., deren Konstitution zum Teil noch unbekannt ist. Immerhin ist es Wallach gelungen z. B. Cineol, Kajeputol und Eukalyptol zu identifizieren. — Was sonst noch über die verschiedenen, in flüchtigen Oelen vorkommenden chemischen Verbindungen zu sagen ist, findet sich im vierten Abschnitt dieses Kapitels zusammengestellt.

### b) Die Wallachschen Arbeiten über die ätherischen Oele und ihre Bestandteile.

Von allen neueren Arbeiten und Untersuchungen über ätherische Oele sind weitaus die wichtigsten diejenigen des Professors an der Universität zu Bonn, O. Wallach, welche von diesem Gelehrten teils allein, teils im Vereine mit W. Braß, E. Conrady, A. Otto und E. Gildemeister seit 1884 ausgeführt wurden. Sie verbreiten sich nicht bloß über eine große Anzahl der wichtigeren ätherischen Oele, deren wirkliche Zusammensetzung sie feststellen, sondern beschäftigen sich auch hauptsächlich mit der Natur der einzelnen Bestandteile flüchtiger Oele, namentlich der Terpene, deren wahre Beschaffenheit durch Wallach zuerst im größeren Umfange erkannt und deren gegenseitige Beziehungen durch ihn nachgewiesen wurden. Es läßt sich auf Grund der so gewonnenen Thatsachen bereits eine Einteilung der Terpene und in gewisser Beziehung selbst der ätherischen Oele durchführen, die zu den bedeutsamsten Folgerungen berechtigt. Insbesondere ist es Wallach in zahlreichen Fällen gelungen, die Gleichartigkeit von früher verschieden benannten Bestandteilen flüchtiger Oele nachzuweisen und somit zur Vereinfachung der Chemie der ätherischen Oele wesentlich beizutragen. Aber nicht bloß die reine Wissenschaft zieht von diesen mühsam durchgeführten und geistvoll gedeuteten Untersuchungen hohen Gewinn; auch die angewandte Wissenschaft dürfte in naher Zeit erheblichen Nutzen davon tragen, da man wohl annehmen darf, daß sich nunmehr wissenschaftlich richtige und sichere Wege zur Untersuchung der flüchtigen Oele ergeben werden. Welche Bedeutung solche analytische Methoden aber haben würden, leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, wie zahlreich die Verfälschungen ätherischer Oele sind und wie ratlos noch in vielen Fällen die analytische Chemie solchen Betrügereien gegenübersteht. — Wenn wir es nun für angezeigt halten, die Wallachschen Untersuchungen hier näher zu besprechen, so wollen wir damit die Wichtigkeit anderer neuerer und älterer Arbeiten keineswegs verkennen; im Gegenteil werden dieselben in gebührendem Maße an anderer Stelle berücksichtigt werden. Die bedeutendsten Arbeiten auf diesem Gebiete sind aber zweifellos eben diejenigen von O. Wallach, was ihre Besprechung in einem besonderen Kapitel wohl zur Genüge rechtfertigt.

Die erste hier zu nennende Abhandlung rührt von O. Wallach und W. Braß her und knüpft an die Untersuchung des Wurmsamenöles an (Liebigs Annalen 225, 1884, S. 291). Was über die Zusammensetzung dieses Oeles gefunden wurde, wolle man weiter hinten bei seiner Be-

sprechung nachlesen. Im allgemeinen war das Ergebnis, daß sich in ihm zwei sauerstoffhaltige Verbindungen und ein Kohlenwasserstoff finden. Unter den sauerstoffhaltigen Körpern wurde der eine rein erhalten; er besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, war also mit dem Borneol isomer und erhielt den Namen Cineol (von oleum cinae, Wurmsamenöl), von Bouchardat auch Terpan genannt.

Die Reindarstellung des Cineols geschah in folgender Weise. Es wurde zunächst durch fraktionierte Destillation und Rektifikation aus dem rohen Wurmsamenöl ein rektifiziertes Oel hergestellt, dessen Siedepunkt bei 176 bis 178° zu liegen kam. Ferner wurden drei genau ineinander passende Reagensgläser ausgesucht; das mittlere Glas erhielt einen siebförmig durchlöcherten Boden und mußte bis an den Boden des größten Probierrohres reichen. Es wurde nun das Rohr mit gelochtem Boden zu etwa ³/₄ mit dem rektifizierten Wurmsamenöl angefüllt und samt dem Mantelrohr in eine gute Kältemischung gestellt, worauf man einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgas einleitete. Das Oel färbte sich erst rot, dann dunkel und erstarrte schließlich zu einer Krystallmasse. Jetzt unterbrach man die Chlorwasserstoffzuleitung und schob das dritte (engste) Reagensglas ein, es gegen die Krystallmasse andrückend. Hierbei fließt der noch flüssige Anteil in den Mantel ab, während im Siebrohr zwar noch rötlich gefärbte, aber ziemlich trockene Krystalle zurückbleiben. Die Krystalle besaßen die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$. Sie wurden nun aus der Röhre genommen und mit Wasser übergossen, wobei sie unter Absonderung einer öligen Flüssigkeit schnell zerflossen. Das Oel wurde gesondert und mit Wasserdampf destilliert; das ölige Destillat wurde getrocknet und nochmals wie schon geschildert, mit HCl behandelt. Die gleichen Arbeiten wurden so oft wiederholt bis die Krystalle des Chlorhydrates $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$ schneeweiß geworden waren. Die aus diesem Präparate erhaltene ölige Flüssigkeit enthielt noch Spuren von Salzsäure, herrührend von der Reaktion der Salzsäureabspaltung aus dem Chlorhydrat durch Wasser. Deshalb wurde sie mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, bis jede Spur von Salzsäurereaktion verschwunden war. Jetzt wurde das Oel nochmals mit Wasserdampf destilliert und das Destillat getrocknet.

Es war eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkte 176 bis 177°, der Dichte 0,92297 bei 16° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, also reines Cineol. Dasselbe riecht charakteristisch, jedoch nicht unangenehm nach Kampher und ist optisch inaktiv.

Durch verdünnte Salpetersäure wird es hauptsächlich in Oxalsäure verwandelt, während aromatische Säuren bei der Oxydation des reinen Cineols nicht entstehen. Durch Chromsäure wird es vollständig verbrannt. Bei Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas erhält man das Cineolchlorhydrat $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$; wie dasselbe aus Wurmsamenöl erhalten wurde, ist schon geschildert. Aus Cineol selbst wird seine Darstellung am einfachsten in der Weise bewirkt, das man Cineol im gleichen Volumen Petroleumäther löst, sehr gut abkühlt und dann HCl einleitet. Es scheiden sich schöne weiße Krystalle ab, welche man sehr schnell mit Hilfe eines trockenen Luftstromes absaugt, dann zwischen Filterpapier abpreßt und sofort zur Analyse bringt oder in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Wird das Chlorhydrat mit Wasser übergossen, so liefert es Cineol; erhitzt man es dagegen unter Abschluß von Feuchtigkeit im zugeschmolzenen Rohre für sich, so scheidet sich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Cinen ab. Man kann annehmen, daß sich diese Reaktion nach folgender Gleichung abspielt: $(C_{10}H_{18}O)_2HCl = 2H_2O + HCl + 2C_{10}H_{16}$. Der gereinigte Kohlenwasserstoff siedet bei 179° und hat $D = 0,85959$. Minderrein erhält man dieselbe Verbindung, wenn man rektifiziertes Wurmsamenöl am aufsteigenden Kühler erhitzt und gleichzeitig trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Jodwasserstoff verwandelt das Cineol unter Temperaturerhöhung und Wasserabspaltung in einem dicken braunen Krystallbrei, welchen man auf einen mit Glaswolle verschlossenen Trichter schnell absaugt, hierauf zerkleinert und unter erneutem Saugen mit absolutem Alkohol rein wäscht. Die rückständige schneeweiße Masse wird abgepreßt und aus warmem Petroleumäther umkrystallisiert; sie entspricht der Formel $C_{10}H_{18}J_2$ Cineoljodid und ist also nach der Gleichung $C_{10}H_{18}O + 2HJ = H_2O + C_{10}H_{18}J_2$ entstanden. Sie krystallisiert rhombisch, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwerer, in heißem leichter löslich, wird dagegen von Aether,

Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform u. s. w. leicht gelöst. Das Jodid schmilzt bei 78,5° und zersetzt sich über 84°, jedoch auch schon allmählich beim Aufbewahren. Alkoholische Kalilauge spaltet daraus Cinen ab: $C_{10}H_{18}J_2 = C_{10}H_{16} + 2HJ$. — Brom greift das Cineol sehr energisch an, daher man am besten das Cineol in Petroleumäther löst, mit Eis kühlt und nun erst das Brom tropfenweise zufließen läßt. Erst wird das Brom entfärbt, später entsteht ein ziegelroter Niederschlag. Wird von diesem abfiltriert, so scheidet das Filtrat nach kurzem Stehen prächtige rote nadelförmige Krystalle ab. Dieselben sind sehr leicht zersetzlich, besitzen aber wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{18}OBr_2$ Cineolbromid. Während aber das Jodid durch Substitution entstand, liegt im Bromid ein Additionsprodukt vor. Wird die Verbindung $C_{10}H_{18}OBr_2$ in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so zerfließt sie zu einer klaren dicken Flüssigkeit, welche farblos wird und eine wässerige Schicht zu oberst ausscheidet. Schnell kann diese Zersetzung durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre herbeigeführt werden. Die Reaktion ist durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{10}H_{18}OBr_2 = H_2O + Br_2 + C_{10}H_{16}$. Das gebildete freie Brom wirkt später auf das freigemachte Cinen ein und liefert damit weiße Krystallschüppchen von $C_{10}H_{16}Br_4$ Cinentetrabromid. Freilich langt die Menge des freigemachten Broms nicht aus, alles Cinen in dieser Weise umzuwandeln, daher der Ertrag an Tetrabromid wesentlich zunimmt, wenn zur Reaktionsmasse noch freies Brom getropft wird. Endlich liefert Cineol auch durch Addition ein Cineoljodid $C_{10}H_{18}OJ_2$, welches lange dunkelgefärbte Nadeln bildet und beträchtlich beständiger ist, als das analoge Bromid. —

Ueber die Konstitution des Cineols ist volle Klarheit noch nicht gewonnen; indessen sprechen verschiedene Versuche gegen die Annahme, daß Cineol einen Wasserrest enthalte, also ähnlich dem isomeren Borneol ein Alkohol sei; ebensowenig scheint das Sauerstoffatom doppelt an Kohlenstoff gebunden zu sein. Somit ist wahrscheinlich, daß der Sauerstoff des Cineols mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome angelagert ist.

Weitere Untersuchungen erstrekten sich auf das Cinen, jenen Kohlenwasserstoff, der bei verschiedenen Reaktionen aus Cineol oder seinen Derivaten erhalten wurde.

Erstens durch Erhitzen des Cineolchlorhydrates in geschlossener Röhre oder von Cineol mit Chlorwasserstoffgas; zweitens durch Behandeln des Cineoljodids $C_{10}H_{18}J_2$ mit alkoholischer Kalilauge oder besser mit Anilin; drittens durch Erhitzen des Bromides $C_{10}H_{18}OBr_2$ im zugeschmolzenen Rohre; endlich viertens durch Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid nach der Gleichung $C_{10}H_{18}O + C_6H_5COCl = C_6H_5COOH + HCl + C_{10}H_{16}$. Das reine Cinen erhält man, wenn man 3 Teile Cineoljodid $C_{10}H_{18}J_2$ mit 4 Teilen Anilin übergießt und das Gemisch schwach erwärmt. Nachdem zuerst klare Lösung eingetreten ist, erstarrt plötzlich unter Selbsterhitzung die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von jodwasserstoffsaurem Anilin. Hieraus treibt man das Cinen mit Wasserdampf ab, schüttelt das im Destillat erhaltene Cinen mit Salzsäure behufs Beseitigung von anhaftendem Anilin aus, rektifiziert und trocknet es.

Das Cinen siedet bei 181 bis 182°, hat $D = 0,85384$ bei 16° und ist eine farblose, sehr angenehm nach Citronen riechende Flüssigkeit. Wird Cinen im mehrfachen Volmen Alkohol oder Aether aufgelöst und zur gut abgekühlten Lösung tropfenweise Brom zugesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet (wobei etwaige ölige Abscheidungen durch Mehrzusatz von Alkohol wieder gelöst werden müssen), so scheiden sich bei hierauf erfolgender Verdunstung der Lösung am kühlen Orte Krystalle oder ein Oel aus, welch letzteres ebenfalls nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle saugt man ab und krystallisiert sie aus einem Gemische von Chloroform und Petroleumäther um. Sie bestehen aus dem schon oben erwähnten Cinentetrabromid oder Tetrabromcinen $C_{10}H_{16}Br_4$ und schmelzen bei 125°. — Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Cinen unter Bildung von Cymol $C_{10}H_{14}$ zerstört.

In einer weiteren Abhandlung gibt O. Wallach die Bestandteile einiger anderen ätherischen Oele an (Liebigs Annalen 225, 1884, S. 314), und zwar wurden die betreffenden Untersuchungen mit der bestimmten Absicht ausgeführt, über Gleichartigkeit oder Verschiedenheit verschieden benannter, aber gleich zusammengesetzter Terpene und sauerstoffhaltiger Körper in einer Reihe von flüchtigen Oelen Klarheit zu gewinnen. Es wurden folgende Resultate erzielt. Der Hauptbestandteil des Kajeputöles, das sog. Kajeputol $C_{10}H_{18}O$ ist identisch mit dem Cineol. Demgemäß muß auch der aus Kajeputol erhaltene Kohlenwasserstoff Kajeputen identisch mit dem Cinen sein. Da dieses Cinen denselben Geruch besitzt, wie die Terpene aus den flüchtigen Oelen der Aurantiaceen (z. B. Citronenöl), so lag die Frage nahe, ob diese Terpene nicht ebenfalls Cinen seien oder dazu in Beziehung ständen. Es wurden insbesondere ätherische Oele aus Pinusarten, Eukalyptusöl, Bergamottöl, Citronenöl und Pomeranzenschalenöl in dieser Hinsicht untersucht. Nur das letztere, dessen Hauptbestandteil ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Hesperiden ist, lieferte das charakteristische Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, aber mit dem abweichenden Schmelzpunkte 104 bis 105°.

In dem von O. Wallach als zweite Abhandlung seiner Beiträge zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Oele bezeichneten Aufsatze werden nun die zuletzt bezeichneten Untersuchungen weiter geführt (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 277). Hauptsächlich diente die Thatsache zur Charakterisierung der Terpene, daß dieselben zum Teil, wie z. B. das Cinen, das Hesperiden u. s. w., sich mit Brom zu schön krystallisierenden Tetrabromiden vereinigen, welche die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ besitzen. —

Die bequemste und sicherste Art zur Herstellung der Terpentetrabromide ist die folgende. In einem mit Eis gekühlten Kolben bringt man 1 Vol. Terpen, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether. Zu dieser Mischung läßt man unter Vermeidung stärkerer Erwärmung 0,7 Vol. Brom tropfenweise zufließen. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt in eine Krystallisierschale aus und läßt bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden trennt man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, indem man sie auf einem mit Glaswolle lose verschlossenen Trichter abtropfen und dann durch Ausbreiten auf porösen Platten absaugen läßt. Wenn nötig, mischt man die Krystalle noch mit kaltem Alkohol und krystallisiert sie schließlich aus Aether um. Hierzu ist zu bemerken, daß Brom auf Terpene viel schneller einwirkt als auf Alkohol, die Gegenwart des letzteren also nicht stört; ferner daß Alkohol von dem Tetrabromid fast nichts, dagegen leicht die stets als Nebenprodukte entstehenden ölig flüssigen Körper auflöst. Diese öligen Nebenprodukte entstehen hauptsächlich durch Bromierung vorhandener niedrig siedender Terpene. Endlich bezeichnet in der Folge Wallach alle solche Terpene als identisch, welche das gleiche chemische Verhalten zeigen, zunächst ohne Berücksichtigung etwaiger physikalischer, namentlich optischer Verschiedenheiten. Nach diesen Bemerkungen gehen wir zur Besprechung der wichtigen Untersuchungsergebnisse über. Das Pomeranzenschalenöl besteht, wie schon gesagt, fast ausschließlich aus dem bei 175 bis 176° siedenden Hesperiden, welches mit großer Leichtigkeit das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ mit dem Schmelzpunkt 104 bis 105° liefert. Dasselbe ist leichter löslich in Aether als Cinentetrabromid und krystalliesiert rhombisch hemiëdrisch, also verschieden vom Cinenbromid. Die Krystalle des Tetrabromhesperidens haben ferner glatte Flächen und sind weich und biegsam, die des Cinentetrabromides senkrecht gestreift und spröde. Löst man Hesperiden in Aether auf, sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff und läßt alsdann einige Tage stehen, so bildet sich fast quantitativ ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}$, 2HCl, welches bei 49 bis 50° schmilzt und identisch mit dem aus Terpentinöl erhaltenen ist. Wird dieses Dichlorhydrat mit Anilin erwärmt, so scheidet sich Cinen ab. Auch in anderer Weise läßt sich Hesperiden in Cinen verwandeln, nämlich durch Erhitzen auf

250 bis 270°, wobei als Nebenprodukt gewisse Mengen von Polyterpenen $(C_{10}H_{16})_x$ entstehen. — Weiter kam amerikanisches Terpentinöl zur Untersuchung. Dasselbe zeigte den Siedepunkt 159 bis 161° und lieferte ein flüssiges Bromid. Aus dem Terpentinöl kann man ein Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ und ein bei 49 bis 50° schmelzendes Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$ darstellen. Wird letzteres mit Anilin bis nahe zum Siedepunkte des letzteren erhitzt, so tritt unter Abscheidung von salzsaurem Anilin plötzliche Reaktion ein, wobei sich ein Terpen abspaltet. Dasselbe wird mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen und rektifiziert; es geht zum größten Teile bei 180 bis 185° über und liefert beim Bromieren Cinentetrabromid mit dem Schmelzpunkte 123 bis 124°. Auch durch Erhitzen des Terpentinöles auf 250 bis 270° (einige Stunden lang) kann man dasselbe in einen bei 175 bis 185° siedenden Kohlenwasserstoff umwandeln, der täuschend wie Orangeschalenöl riecht und beim Bromieren große Mengen von Cinentetrabromid liefert. Zum Teil wird das Terpentinöl allerdings in der Hitze auch polymerisiert. In gleicher Weise verändert sich Terpentinöl beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoholischer Salpeter- oder Salzsäure, während heiße alkoholische Schwefelsäure in anderer Weise einwirkt. Der größte Teil des durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltenen Produktes geht nämlich bei 180 bis 190° über und liefert ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, welches kleine glänzende harte Prismen, wahrscheinlich des monosymmetrischen Systems bildet, wie es scheint sich leicht zersetzt und mit Cinen- und Hesperidentetrabromid offenbar nur isomer ist. Das Fichtennadelöl lieferte zwei Fraktionen. Die erste ging bei 159 bis 165° über und ergab ein flüssiges Bromid; die zweite hatte den Siedepunkt 175 bis 180° und lieferte beim Bromieren Hesperidentetrabromid. Im übrigen verhielt sich die zweite Fraktion durchaus wie Pomeranzenschalenöl, während die erste Fraktion nach dem Erhitzen auf 250 bis 270° das Verhalten des Terpentinöls zeigte. Wachholderbeeröl besaß in seiner Hauptfraktion (155 bis 162°) ebenfalls das Verhalten des amerikanischen Terpentinöls; dasselbe gilt für Eukalyptusöl, für die um 160° siedende Fraktion des Macisöles und den um 170° siedenden Anteil des Salbeiöles. Das Citronenöl liefert bei direkter Bromierung eine geringe Menge von krystallisierendem Bromid. Wird der bei 200° siedende Anteil des Oeles fraktioniert, so bekommt man zwei Fraktionen. Die erste siedet unter 170° und zeigt das Verhalten des Terpentinöles. Die zweite siedet bei 175 bis 180° und wurde bisher als Citren bezeichnet. Sie erwies sich als identisch mit dem Hesperiden. Dasselbe gilt für den bei 175 bis 178° siedenden Anteil des Bergamottöles, während die recht bedeutende Fraktion von 180 bis 190° das Verhalten des Terpentinöles besaß. Im Kümmelöl wurde bisher ein besonderer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Karven angenommen. Derselbe ist nichts anderes als Hesperiden. Allerdings besitzt er einen abweichenden Geruch; wird aber das Karven sorgfältig vom Karvol befreit und dann mit verdünnter Lösung von übermangansaurem Kalium geschüttelt, so nimmt es den Citronengeruch des Hesperidens an. Die zwischen 175 bis 180° siedenden Frkationen des Dillöles und Erigeronöles erwiesen sich als Hesperiden. Dagegen war die von 180 bis 185° übergehende Fraktion des Kampheröles Cinen. Endlich wurde das flüchtige Oel aus Kautschuk untersucht, welches man bei trockener Destillation desselben gewinnt. Wird dasselbe mit Wasserdampf übergetrieben, wobei Polyterpene im Rückstand bleiben, das Oel vom Wasser des Destillates getrennt, und getrocknet und rektifiziert, so erhält man das bei 180° siedende Kautschin.

Wenn man dagegen das rohe Kautschuköl aus dem Wasserbad destilliert und den übergegangen niedrigstsiedenden Anteil rektifiziert, so bekommt man Isopren mit dem Siedepunkt 34 bis 39°. Das Kautschin ist in der Hauptsache Cinen; freilich ist zunächst der Geruch verschieden, aber durch Schütteln mit Kaliumhypermanganatlösung nimmt auch Kautschin Citronengeruch an. Das Isopren hat die Formel $C_5H_8$; aber beim Erhitzen auf 250 bis 270° geht es in das Diisopren $C_{10}H_{16}$ über, welches identisch mit dem Cinen ist. Uebrigens sei bemerkt, daß Bouchardat und ebenso Tilden das Diisopren mit dem Namen Terpilen belegen, welcher Namen auch den Kohlenwasserstoffen zuerteilt wird, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl und auf Terpin entstehen. Da aber bei letzterer

Reaktion vom Diisopren verschiedene Terpene entstehen können, so ist diese gleichartige Benennung unzulässig.

Aus den angeführten Ergebnissen geht hervor, daß folgende bisher für verschieden gehaltenen Bestandteile flüchtiger Oele identisch sind: 1) Cineol und Kajeputol; 2) die bei 175 bis 176° siedenden Anteile von Pomeranzenöl, Citronenöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Dillöl, Erigeronöl und Fichtennadelöl, welche man mit dem Namen Hesperiden, Citren, Karven u. s. w. belegte; 3) die bei 180 bis 182° siedenden Anteile des Kampheröles und desjenigen Produktes, welches durch Erhitzen aller bisher daraufhin untersuchter Terpene auf 250 bis 270° entsteht, ferner die Terpene Cinen, Kajeputen, Kautschin, Diisopren und endlich die Kohlenwasserstoffe, welche durch Zerlegung des bei 49 bis 50° schmelzenden Terpendichlorhydrates $C_{10}H_{16}$, 2HCl mit Anilin entstehen. Ein weiteres Ergebnis ist, daß, da unzweifelhaft voneinander verschiedene Terpene dasselbe Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}$, 2HCl liefern, alle Terpene durch Salzsäure bei Gegenwart von Wasser (denn wässerige Salzsäure bildet aus den Terpenen das Dichlorhydrat) in dieselbe stabile Modifikation verwandelt werden, in welche sie auch beim Erhitzen übergehen und die ebenso durch Polymerisation der Pentene $C_5H_8$ sich bildet.

Auch bezüglich der Konstitution der Terpene lassen sich einige Anhaltspunkte gewinnen. Die niedrig siedenden Terpene (um 160°) binden nur ein Molekül Chlorwasserstoff und die Monochlorhydrate $C_{10}H_{16}$, HCl lassen keine weitere Addition (etwa von HCl oder Br) zu; diese Terpene enthalten also wahrscheinlich nur eine doppelte Kohlenstoffbindung. Die höher siedenden Terpene (über 170°) nehmen dagegen zwei Molekül HCl oder 4 Atm. Brom auf und dürften also zwei Doppelbindungen der Kohlenstoffatome besitzen.

Endlich ist eine vorläufige Einteilung der Terpene in folgende Gruppen ermöglicht worden, durch welche die Uebersicht über diese Verbindungen wesentlich erleichtert wird:

A. **Hemiterpene oder Pentene** $C_5H_8$. Isopren und Valerylen. Gehen durch Polymerisation in vermutlich denselben Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Cinen über.

B. **Eigentliche Terpene** $C_{10}H_{16}$.

1. Pinengruppe. So genannt, weil die hierher gehörigen Terpene von den Pinusarten geliefert werden. Siedepunkt um 160°. Flüssige Bromadditionsprodukte, bei 129° schmelzende Nitrosoverbindungen. Geben mit 1 Mol. HCl gesättigte Chlorhydrate. Durch Hitze und Säuren in Glieder der anderen Gruppen verwandelt. Hierher gehören Terebenten (aus französischem) und Australen (aus amerikanischem Terpentinöl),
2. Kamphengruppe. Feste Terpene gegen 50° schmelzend, unter 160° siedend.
3. Limonengruppe. So genannt wegen der Abstammung dieser Terpene von den Limonen und wegen ihres Geruches. Siedepunkt 175 bis 177°. Bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat. Bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid. Liefern bei Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit HCl das bei 50° schmelzende Dipentendichlorhydrat und gehen beim Erhitzen in Dipenten über. Hierher gehören Hesperiden, Citren, Karven, überhaupt die oben bei der Aufführung der identischen Terpene unter 2. angeführten Kohlenwasserstoffe.
4. Dipentengruppe. Durch den Namen soll die Entstehung aus Penten $C_5H_8$ angedeutet werden. Siedepunkt 180 bis 182°. Geruch limonenähnlich. Bei 125 bis 126° schmelzendes Tetrabromid. Bei 49 bis 50° schmelzendes Dichlorhydrat. Bei hoher Temperatur tritt Polymerisation (nicht Zersetzung) ein. Hierher gehören Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Iso-

terebenten u. s. w., überhaupt die oben bei Aufzählung der identischen Terpene unter 3. angeführten Körper.

C. **Polyterpene** $(C_5H_8)_x$. Von wenig erforschter chemischer Natur. Teils in der Natur fertig gebildet, teils durch Polymerisation von Hemiterpenen und Terpenen entstanden.

1. Sesquiterpene oder Tripentene $C_{15}H_{24}$. Siedepunkt 250 bis 260°. Hierher gehören Cedren, Kubeben u. s. w.
2. Diterpene oder Tetrapentene $C_{20}H_{32}$. Siedepunkt über 300°. Hierher zählt das Kolophen.
3. Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$. Ein Polyterpen ist der Kautschuk.

In der dritten Abhandlung O. Wallachs (Liebigs Annalen 230, 1885, S. 225) werden die Beziehungen zwischen Borneol und Cineol, die aus Borneol zu gewinnenden Kohlenwasserstoffe Kamphen und Borneen, die Kohlenwasserstoffe verschiedener Terpentinöle, endlich verschiedene Terpentinölabkömmlinge einer genaueren Betrachtung unterworfen. Das Borneol läßt sich in bequemer Weise aus gewöhnlichem Kampher darstellen, wozu sich am meisten der folgende Weg empfiehlt.

50 g Kampher $(C_{10}H_{16}O)$ werden in einem großen Kolben in 500 ccm Alkohol von 96 Prozent Gehalt gelöst, worauf man auf den Kolben einen Rückflußkühler mit weitem Kühlrohre aufsetzt. Durch das Kühlrohr trägt man nach und nach 60 g kleingeschnittenes Natrium in den Kolben ein, wozu ungefähr eine Stunde Zeit nötig ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich anfangs schneller, dann langsamer. Sobald ein Nachlassen der Erwärmung wahrnehmbar wird, fügt man unter kräftigem Umschütteln ungefähr 50 ccm Wasser hinzu, um die Auflösung des Natriums zu beschleunigen. Ist alles Natrium verbraucht, so gießt man den Kolbeninhalt in 3 bis 4 l kaltes Wasser, läßt absitzen und sammelt das ausgeschiedene Borneol auf einem Koliertuche, auf welchem man es durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftendem Alkali befreit. Hierauf trocknet man das Borneol durch Ausbreiten auf unglasierte Teller und krystallisiert es schließlich aus (niedrig siedendem) Petroleumäther um. Das Borneol scheidet sich in ausgezeichneten, meist tafelförmigen Krystallen aus. Reines Borneol schmilzt übrigens höher, als gewöhnlich angenommen wird, nämlich nicht bei 198 bis 199°, sondern bei 206 bis 207°. Das Borneol verbindet sich direkt mit Brom zu einem freilich sehr unbeständigen Bromid, welches hauptsächlich aus $C_{10}H_{18}OBr_2$ besteht, jedoch gemischt mit einem bromärmeren Bromid, wahrscheinlich mit $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$. Das Bromid bildet schöne gelbrote Krystallblätter oder Nadeln. Das Verhalten des Borneols gleicht also sehr dem des Cineols. Auch beim Cineol ist es gelungen, zwei Bromadditionsprodukte zu erhalten. Bei Verwendung von überschüssigem Brom entsteht nämlich $C_{10}H_{18}OBr_2$; aus der von diesem Körper abfiltrierten Flüssigkeit krystallisiert dagegen $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ in schönen heller gefärbten Nadeln aus. Wird Borneol in Petroleumäther gelöst und HCl in die Lösung geleitet, so entsteht ein Bromhydrat $(C_{10}H_{18}O_2)_2HBr$, welches sich mit Wasser oder Alkohol in seine Bestandteile zerlegt, also der entsprechenden Verbindung des Cineols gleicht. Das gleiche Bromhydrat entsteht auch, wenn man das Bromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ in zugeschmolzener Röhre einige Tage aufbewahrt. Das Jodhydrat des Borneols $(C_{10}H_{18}O)_2HJ$ entsteht in analoger Weise, wie das Bromhydrat, ist an sich ein weißes Krystallmehl, färbt sich aber in Licht und Luft bald gelb und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren vollständig. Interessant ist die Bildung von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus Borneol, wobei unter „Bornyl" das Alkoholradikal $C_{10}H_{17}$ des Borneols $C_{10}H_{17}OH = C_{10}H_{18}O$ gemeint ist. In einen Kolben, durch dessen Stopfen ein Rohr mit hydraulischem Verschlusse durch Schwefelsäure geht, werden 60 g Phosphorpentachlorid und 80 ccm möglichst niedrig siedender Petroleumäther, hierauf aber zu je 5 bis 8 g nach und nach 45 g Borneol eingetragen. Nach Zugabe einer Portion Borneol beginnt eine lebhafte Salzsäureentwickelung und erst, wenn diese beendet ist, darf die nächste Menge hinzugefügt werden. Nach etwa ½ Stunde ist die ganze Reaktion beendet. Man gießt die klare Flüssigkeit ab, und zwar in einen Scheide- und Schütteltrichter von 1 l Fassungsraum, den man zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt hat. Nunmehr schüttelt man mit ein bis dreimal erneuertem Wasser durch, scheidet das Wasser ab und gießt schließlich die klar abgehobene Lösung

in Petroleumäther in eine möglichst flache Schale aus. Entsprechend der Verdunstung beginnt nunmehr das Bornylchlorid auszukrystallisieren. Dasselbe riecht kampherähnlich, ist sehr leicht in Petroleumäther löslich, etwas weniger auch in Alkohol und viel zersetzlicher als die isomere Pinenverbindung $C_{10}H_{16}HCl$, welche man aus Terpentinöl erhalten kann. Wird das Bornylchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin in einem Kolben schwach erwärmt, so löst es sich zunächst klar auf. In der Nähe des Kochpunktes von Anilin tritt aber plötzlich Abscheidung von salzsaurem Anilin ein und die Reaktion ist alsbald beendet. Man schüttelt mit verdünnter Salzsäure aus und destilliert den (beim Erkalten sich ausscheidenden festen) Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Kamphen mit Wasserdampf ab. Das Kamphen geht dabei als wasserhelle Flüssigkeit über, welche alsbald zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. Letztere hebt man vom Wasser ab, schmilzt sie um, trocknet das geschmolzene Kamphen mit festem Aetzkali und rektifiziert.

Das reine Kamphen schmilzt bei 48 bis 49° und destilliert bei 160 bis 161°. Es ist im Alkohol ziemlich schwer löslich und läßt sich aus Alkohol in Krystallen erhalten. Seine Dämpfe sind sehr leicht entzündlich und verbrennen mit stark rußender Flamme. Wird Kamphen unter Ausschluß der Luft auf 250 bis 270° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so verwandelt es sich in eine Flüssigkeit (unter Schwärzung des Röhreninhaltes), welche neben unverändertem Kamphen niedriger und höher siedende Kohlenwasserstoffe enthält. Auch durch wasserentziehende Mittel (Phosphorpentoxyd, Chlorzink, konz. Schwefelsäure) wird das Kamphen chemisch verändert und in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Bei der Bromierung liefert das Kamphen ein Monobromkamphen $C_{10}H_{15}Br$, welches nach der Reinigung ungefähr bei 230 bis 240° destilliert und eine schwere ölige Flüssigkeit ist. —

Das sogenannte Borneen, welches beim Erhitzen von Borneol mit $P_2O_5$ entstehen und bei 176 bis 180° sieden soll, ist nach Wallachs Untersuchungen kein einheitlicher Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemisch aus Zersetzungsprodukten des Kamphens. Es ist nämlich nachgewiesen, daß Borneol bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln stets zuerst Kamphen liefert; dieses ist leicht durch das angewendete Agens weiter zu verändern. Wählt man aber als wasserentziehendes Mittel ein solches, welches auf Kamphen wenig einwirkt, z. B. saures schwefelsaures Kalium, so kann man direkt Kamphen aus Borneol darstellen. Man braucht nur gleiche Gewichtsmengen Borneol und trocknes $KHSO_4$ einige Stunden im Kolben mit stehendem Kühler auf dem Paraffinbade bis 200° zu erhitzen und nach beendeter Reaktion den Kolbeninhalt mit Wasserdampf zu destillieren, so erhält man mit dem ersten Anteil des Destillates Kamphen.

Des weiteren wurden zwei Sorten von Terpentinöl einer genauen Untersuchung unterzogen. Zunächst ein schwedisches Terpentinöl, in welchem nach Atterberg neben Pinen (Australen) das um 173 bis 175° siedende Sylvestren enthalten ist. Diese Angaben fand Wallach dem Thatbestand entsprechend. Bei der Fraktionierung des Oeles ergab sich ein großer bei 170 bis 175° siedender Anteil, welcher beim Bromieren ein flüssiges Bromid und bei Behandlung mit Salzsäure ein bei 72° schmelzendes Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ lieferte.

Die Gewinnung des Sylvestrenchlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ ist eine schwierige, weil dasselbe sich schon in der Kälte äußerst leicht in Kohlenwasserstoffen (z. B. in bei der Reaktion unverändert gebliebenem Sylvestren) auflöst. Man verfährt am besten wie folgt. Man löst das rohe Sylvestren (Fraktion 170 bis 175°) in Aether und leitet unter Abkühlung Chlorwasserstoff ein. Hierauf treibt man durch Dampf die unveränderten Kohlenwasserstoffe möglichst ab und fährt mit der Destillation so lange fort, bis der Rückstand schwerer als Wasser geworden ist. Den Rückstand kühlt man bis zur beginnenden Krystallisation ab. Inzwischen hat man auf eine Anzahl unglasierter Porzellanteller je ein Stück fester Kohlensäure ausgebreitet und die Teller übereinander gesetzt. Sie nehmen hierbei eine sehr niedrige Temperatur an.

Man bringt nun auf jeden Teller eine dünne Schicht des abgekühlten Destillationsrückstandes, worauf sich in kurzer Zeit auf jeden Teller das feste Chlorid als schneeweiße Masse ausgeschieden hat, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr schmilzt und durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden kann. Das Sylvestrenchlorid schmilzt bei 72°, krystallisiert aus absolutem Alkohol in Tafeln, aus verdünntem Alkohol oder Aether meist in Nadeln und ist leicht von dem isomeren, bei 50° schmelzenden Chlorid (Hesperidendichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$; Pinendichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$; vergl. S. 90, 94) zu unterscheiden. Wird Sylvestrendichlorhydrat mit Anilin erhitzt, so erhält man einen um 185° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher citronenähnlich (an Bergamottöl erinnernd) riecht. Derselbe verhält sich gegen Salzsäure und Brom wie Sylvestren, während sein Siedepunkt ein anderer ist; es kann noch nicht entschieden werden, ob man diesen Kohlenwasserstoff also als Sylvestren ansprechen darf. Uebrigens entsteht neben diesem Kohlenwasserstoff bei Einwirkung von Anilin auf Sylvestrenchlorid auch etwas um 180° siedendes Dipenten. — Für eine zweite Sorte des Terpentinöls, das russische Terpentinöl, wurde dieselbe Zusammensetzung nachgewiesen.

Es ist schon lange bekannt, daß Terpentinöl durch Säuren verändert wird, und zwar entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure (8 Teilen Terpentinöl in 2 Teilen Alkohol und 2 Teilen Salpetersäure von D = 1,255) Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, während der flüssig gebliebene Anteil ein isomeres Terpentinöl (Cinen) war. Das Terpinhydrat beginnt bei 100° zu sintern und zu erweichen, schmilzt aber erst bei 116 bis 117°. Durch Erhitzen des Terpinhydrates im Destillierkölbchen wird dasselbe entwässert und Terpin bleibt zurück, welches bei 258° (korr.) übergeht. Das Terpin erstarrt zu einer harten Masse mit dem Schmelzpunkt 102 bis 105°. In Berührung mit Chlorwasserstoff oder konzentrierter Salzsäure geht das Terpinhydrat in das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ über; aber auch das entsprechende Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ ist leicht darzustellen. Das Jodid schmilzt bei 77° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem Jodid aus Cineol überein. Das gleiche gilt für die Chloride aus Cineol, Limonen, Dipenten und Terpinhydrat, was schon bekannt war, während das Jodid wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bisher noch nicht im reinen Zustande zur Untersuchung gelangte. Aus dem krystallisierten Terpinhydrat soll ferner durch Einwirkung von konz. Jodwasserstoffsäure bei 100° das Terpinol $(C_{10}H_{16})_2 H_2O = C_{20}H_{34}O$ entstehen. Es ergab sich aber, daß dies ein Irrtum ist und daß eine Verbindung von dieser Zusammensetzung nicht existiert. Allerdings zersetzt sich Terpinhydrat mit Säuren leicht; die entstehenden Produkte sind sehr verschiedenartig je nach Natur und Konzentration der angewendeten Säuren, aber Terpinol entsteht nie. Schwefelsäure bildet daraus zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, Terpinen und Terpinolen, und eine sauerstoffhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}O$ Terpineol. Sehr verdünnte Schwefelsäure liefert überwiegend den zuerst genannten Kohlenwasserstoff. Phosphorsäure gibt hauptsächlich Terpinolen und Terpineol, doch auch Dipenten. Sehr verdünnte Phosphorsäure veranlaßt die Bildung von überwiegend Terpineol; ebenso verhält sich Eisessig. Saures schwefelsaures Kalium endlich ergab hauptsächlich Dipenten und wenig Terpineol. Im allgemeinen hat man sich diese Reaktionen so zu denken, daß zuerst stets Terpineol entsteht; dieses verliert aber leicht Wasser und geht somit in $C_{10}H_{16}$ über. Geschieht diese Wasserabspaltung durch $KHSO_4$, so bildet sich hauptsächlich Dipenten, während Mineralsäuren neben diesem Kohlenwasserstoff auch Terpinen und Terpinolen ergeben. Das Terpinen siedet bei 179 bis 182°, riecht citronenähnlich, ist im Alkohol in jedem Verhältnis löslich und verharzt sehr leicht. D = 0,855. Vom Dipenten

unterscheidet sich Terpinen dadurch, daß letzteres nur flüssige Produkte mit Brom gibt; ebenso ist Terpinendichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$ flüssig. Allerdings ist das untersuchte Terpinen noch nicht völlig rein gewesen, vielmehr enthielt es noch Spuren von Dipenten. Das Terpinolen siedet bei 185 bis 190° und liefert ein festes sehr schön krystallisierendes Tetrabromid, welches identisch mit dem aus (durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure) invertiertem Terpentinöl erhaltenen Tetrabromid ist (siehe S. 94). Das Terpinolentetrabromid schmilzt bei 112 bis 113° und krystallisiert tafelförmig im monoklinen System. Diese Krystalle sind nicht sehr beständig. Das Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ siedet bei 215 bis 218°, ist dickflüssig, im Wasser kaum löslich und besitzt eigentümlichen angenehmen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig. Es bildet ein bei 50° schmelzendes Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ und ein bei 77° schmelzendes Jodid $C_{10}H_{18}J_2$, letzteres schon beim Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Terpineol in Wasser und Terpinen; beim Stehen mit sehr verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur geht es dagegen in Terpinhydrat über. Das Terpinhydrat ist eine gesättigte, das Terpineol eine ungesättigte Verbindung; letztere enthält einen Wasserrest und ist als Terpinylalkohol zu bezeichnen. Faßt man das Terpin als Glykol auf: $C_{10}H_{18}(OH)_2$, so entsteht durch Wasserabspaltung hieraus das Terpineol: $C_{10}H_{17}OH$, ein ungesättigter einatomiger Alkohol. Tritt aus dem Terpineol Wasser aus, so entsteht Dipenten mit zwei doppelten Kohlenstoffbindungen. Das Cineol würde ein Oxyd sein, etwa zu seinem Glykol in derselben Beziehung stehend, wie Aethylenoxyd zu Aethylenalkohol. Das Borneol endlich wäre ein gesättigter, vom Kamphen abstammender Alkohol. Das Kamphen enthält im Gegensatze zum Dipenten nur eine doppelte Kohlenstoffbindung.

Zu der (auf Seite 96, 97) gegebenen Einteilung der eigentlichen Terpene gesellten sich nunmehr zwei neue Gruppen, nämlich 5. Terpinolengruppe und 6. Sylvestrengruppe. Ob dem Terpinen eine besondere Gruppe zufällt kann bei der ungenügenden Charakterisierung desselben noch nicht gesagt werden.

Die vierte Abhandlung von O. Wallach bezieht sich auf die Eigenschaften der Sesquiterpene (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 78). Es ist für sicher zu nehmen, daß durch Polymerisation des Kohlenwasserstoffes der Fettreihe (nicht aromatischer Körper) $C_5H_8$ Penten zunächst $C_{10}H_{16}$ Terpen, durch weitere Polymerisation aber $(C_5H_8)_x$ die Polyterpene entstehen. Was zunächst das Sesquiterpen $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$ anlangt, so ist ein solches bisher im Kubeben-, Patschuli-, Galbanum-, Radi- und Sadebaumöl nachgewiesen worden. Aus diesen Oelen wurde denn auch das Sesquiterpen dargestellt.

Das Kubebenöl liefert bis 200° eine Fraktion, in welcher Dipenten enthalten ist. Der Hauptanteil geht aber zwischen 250 und 270° über. Wird diese Fraktion in Aether gelöst, und mit Chlorwasserstoff gesättigt, so scheidet sich das Sesquiterpendichlorhydrat $C_{15}H_{24}2HCl$ aus, welches bei 117 bis 118° schmilzt. 20 g dieser Verbindung wurden mit 40 g Anilin erwärmt; das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; der erhaltene Kohlenwasserstoff mußte mit Aetzkali getrocknet und dann nochmals destilliert werden. Er ging fast ganz bei 274 bis 275° über und besaß die Zusammensetzung eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$. Reicher an Sesquiterpen ist noch der bei 270 bis 280° siedende Anteil des Patschuliöles und Galbanumöles; beide Oele sind aber, wie auch das Kubebenöl, zu teuer zur Dar-

stellung großer Massen des Kohlenwasserstoffes. Billige Oele, welche Sesquiterpen liefern, sind dagegen Sadebaumöl und vor allem Kadiöl (oleum cadinum, aus Holz von Juniperusarten). Das rohe Kadiöl ist dickflüssig und schwarzbraun. Es wird zunächst einer Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, worauf man das Destillat durch Alkali von darin enthaltenen Phenolen befreit und über festem Aetzkali trocknet und rektifiziert. Die Hauptfraktion siedet bei 260 bis 280°; sie wird mit dem doppelten Volumen Aether versetzt, mit HCl gesättigt und einige Tage stehen gelassen. Alsdann läßt man den Aether abdunsten und bekommt so das Sesquiterpendichlorhydrat. Dasselbe ist noch stark gefärbt und wird zunächst abgesaugt, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf aus Aether oder besser Essigäther umkrystallisiert. Bei nochmaliger langsamer Krystallisation aus Aether bekommt man große, schön ausgebildete, rhombisch hemiëdrische Prismen. Das Chlorid schmilzt bei 117 bis 118°; seine Lösungen sind stark linksdrehend.

Aus dem Chlorhydrat erhält man das Sesquiterpen entweder, wie oben angeführt, durch Erhitzen mit Anilin, oder auch durch Erhitzen am aufsteigenden Kühler mit essigsaurem Natrium und Eisessig (20 g $C_{15}H_{24}2HCl$; 20 g $CH_3COONa$ wasserfrei; 80 ccm Eisessig). Im letzteren Falle verläuft die Reaktion nach der Gleichung: $C_{15}H_{24}2HCl + 2CH_3COONa = 2CH_3COOH + 2NaCl + C_{15}H_{24}$. Nach halbstündigem Kochen ist die Reaktion beendet; man läßt erkalten und verdünnt mit Wasser, worauf sich alles Sesquiterpen abscheidet. Dieses schüttelt man mit Natronlauge aus und destilliert es im Dampfstrom. Nach dem Trocknen des Destillates rektifiziert man und erhält so reines Sesquiterpen, welches bei 274 bis 275° siedet, die Dichte 0,921 bei 16° hat, in Alkohol und Eisessig schwer, dagegen in Aether leicht löslich ist und eine ausgesprochene Neigung zur Verharzung besitzt. Sättigt man das in Aether gelöste Sesquiterpen mit HCl, so erhält man $C_{15}H_{24}2HCl$, welche Verbindung auch erhalten wird, wenn man die essigsaure Lösung des Sesquiterpens mit rauchender Salzsäure kräftig schüttelt.

In der gleichen Weise kann man ein Dibromhydrat $C_{15}H_{24}2HBr$ und ein Dijodhydrat $C_{15}H_{24}2HJ$ erhalten. Ersteres bildet weiße Nadeln, welche bei 120° erweichen, bei 124 bis 125° schmelzen und in Alkohol sehr schwer, in Essigäther leicht löslich sind. Das Dijodhydrat besteht aus weißen, wolligen Krystallnadeln, welche bei 105 bis 106° unter Zersetzung schmelzen. Die Produkte der Oxydation von Sesquiterpen sind noch nicht näher untersucht; dagegen sind gewisse Farbenreaktionen sehr beachtlich. Wird Sesquiterpen in überschüssigem Chloroform gelöst, und die Lösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich das Chloroform zuerst grün, dann blau, während es beim Erwärmen rot wird. Namentlich die indigblaue Färbung tritt noch schöner hervor, wenn man statt des Chloroforms sehr viel Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Besonders lebhaft ist die Farbenreaktion bei längere Zeit aufbewahrtem Sesquiterpen. Terpene liefern gewöhnlich nur Rosa- bis Rotfärbung.

Versuche das Sesquiterpen aus Isopren darzustellen, sind mißlungen. Dagegen wurde festgestellt, daß Isopren sich schon polymerisiert, wenn man es in zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung des Lichtes aussetzt; es entsteht dabei ein kautschukartiger Körper.

O. Wallachs fünfte Abhandlung (Liebigs Annalen 239, 1887, S. 1) bringt eine nähere Charakterisierung der eigentlichen Terpene, ihrer Darstellungsweisen, Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen, wobei ein neues Terpen in dem Phellandren hinzugefügt wird. Auch einige sauerstoffhaltige Körper werden besprochen und schließlich Ansichten über die Konstitution der Terpene und Sesquiterpene aufgestellt und belegt. Eine Tabelle, welche wir in der Folge auch geben, vermittelt die bessere Uebersicht über die 8 Gruppen eigentlicher Terpene. Wir heben hier nur des Zusammenhanges wegen das Wichtigste des Aufsatzes hervor, im übrigen auf die vorangehenden Blätter verweisend.

Was zunächst die Darstellung wichtiger, zur Charakterisierung der einzelnen Terpene notwendiger Verbindungen anlangt, so ist zu bemerken, daß man — falls es sich nicht um Erzeugung im großen

handelt — für die Additionsprodukte mit 2 Molekülen Halogenwasserstoff am besten die zuletzt genannte Methode verwendet, nämlich Lösen des Terpens in Eisessig und Schütteln mit gesättigten wässerigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren. Das Reaktionsprodukt muß hierauf in Eiswasser eingegossen werden, worauf die gewünschten Verbindungen sofort in sehr reinem Zustande ausfallen. Auch die Addition von Brom zu Terpenen nimmt man am besten in Lösungen der Terpene im zehnfachen Gewichte von Eisessig vor. Tetrabromide krystallisiert man dann aus warmem Essigäther um. Zur Abspaltung von Halogenwasserstoff wählt man das Lösen der betreffenden Additionsprodukte mit darauffolgendem Kochen nach Zusatz von Natriumacetat, z. B. 1 Gewichtsteil $C_{10}H_{16}$, 2HCl in 2 Gewichtsteilen Eisessig mit 1 Gewichtsteil $CH_3COONa$. Endlich treten charakteristische Farbenreaktionen zumeist auf, wenn man zur Lösung der Terpene in Essigsäuranhydrid etwas konz. Schwefelsäure gibt.

Das Pinen war bisher nur in einer Verbindung bekannt, dem sog. künstlichen Kampher $C_{10}H_{16}HCl$, welchen man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in gut abgekühltes trockenes Pinen erhält.

Nur wenn jede Erwärmung vermieden wird, erstarrt nach der Sättigung mit HCl die ganze Flüssigkeit zu einer kampherartigen Masse; es entsteht nämlich sonst noch Dipentendichlorhydrat, welches den Schmelzpunkt des Pinenmonochlorhydrats, beträchtlich erniedrigt. Reines Pinenchlorhydrat schmilzt gegen 125°, siedet bei 207 bis 208° und destilliert dabei fast unzersetzt. Aus Alkohol krystallisiert es in gefiederten Krystallen, welche beim Trocknen zu einer äußerst klebrigen Masse zusammensintern. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung sehr flüchtig. Sie ist übrigens völlig gesättigt und hält ihr Chlor verhältnismäßig fest gebunden. Wird dem Pinenchlorhydrat Salzsäure entzogen, so entsteht Kamphen. Dem Chlorhydrat entspricht ein Pinenbromhydrat $C_{10}H_{16}HBr$, welches schwerer als Wasser ist, bei 90° schmilzt und über 208° unter Zersetzung siedet. Durch Ueberhitzen von Pinen entsteht Dipenten; ebenso bilden sich Dipentenderivate bei Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Pinen, und Terpinhydrat beim Behandeln des Pinens mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Aus dem so erhaltenen Terpinhydrat entstehen unter Umständen Terpinolen, Terpinen u. s. w.

Das Kamphen bildet sich beim Erhitzen von 1 Teil Pinenchlorhydrat mit 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat und 2 Teilen Eisessig auf 200° (3 bis 4 Stunden lang), oder beim Kochen von 10 g Pinenbromhydrat mit 10 g Natriumacetat und 20 ccm Eisessig. Das Kamphen ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig und kann so leicht von den minder flüchtigen unzersetzten Halogenhydraten abdestilliert werden.

Das Kamphenchlorhydrat gibt den Chlorwasserstoff beträchtlich leichter ab, als das Pinenchlorhydrat. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Pinen sehr leicht, Kamphen dagegen sehr langsam invertiert. Die Atome im Kamphenmolekül scheinen sich also in einer beständigen Gleichgewichtslage zu befinden, als die des Pinens. Im übrigen vergleiche S. 98, 100.

Das Limonen ist in seinen wesentlichen Eigenschaften bereits S. 94 charakterisiert worden. Es ist identisch mit dem Hesperiden, Citren, Karven u. s. w. Es ist stark rechtsdrehend und bildet ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid, dessen ätherische Lösung gleichfalls rechtsdrehend ist.

Das Limonendichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$ schmilzt bei 50°, das entsprechende Bromhydrat bei 64° und das Jodhydrat bei 77 oder 78 bis 79°. Diese Halogenwasserstoffderivate sind aber identisch mit den entsprechenden Dipentenverbindungen. Während die Halogenwasserstoffsäuren das Limonen also leicht in Dipenten

verwandeln, invertiert Schwefelsäure beträchtlich schwerer. Mit konz. Schwefelsäure verharzt das Limonen fast vollständig.

Das Dipenten (identisch mit Cinen, Kajeputen, Diisopren, Kautschin, Isoterebenten u. s. w.) entsteht beim Ueberhitzen von Isopren, Pinen und Limonen, weshalb es sich in allen denjenigen terpenhaltigen ätherischen Oelen findet, bei deren Gewinnung höhere Temperaturen in Anwendung kamen.

Es läßt sich aber auch durch glatt verlaufende chemische Reaktionen aus Terpenen oder deren Verbindungen herstellen, z. B. aus Pinen und Schwefelsäure; aus Terpinhydrat, Terpineol und Cineol durch Wasserabspaltung; aus Limonen oder Pinen in Form des Dichlorhydrats (siehe oben) u. s. w. Wie schon erwähnt, siedet reines Dipenten bei 180 bis 182°. Es ist nebst seinen sämtlichen Abkömmlingen optisch inaktiv. Seine wichtigsten Verbindungen sind das Dipententetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ mit dem Schmelzpunkt 125 bis 126°; das Dipentendichlorhydrat, welches bei 50° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich und in kochendem Alkohol zersetzlich ist; das Dipentendibromhydrat $C_{10}H_{16}2HBr$ mit 64° Schmelzpunkt; das Dipendijodhydrat $C_{10}H_{16}2HJ$ u. s. w. Die letztere Verbindung ist nur im ganz reinen Zustande beständig. Es krystallisiert aus Petroleumäther entweder in rhombischen Prismen oder in monoklinen Tafeln. Die rhombischen Krystalle schmelzen bei 77°, die monosymmetrischen bei 78 bis 79°. Das Dipenten ist beständiger als Pinen oder Limonen, läßt sich aber beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure oder mit Salzsäure in Terpinen verwandeln. Daher kommt es, daß Terpinhydrat bei Wasserentziehung verschiedene Produkte liefert: es entsteht nämlich zuerst stets Dipenten, welches aber dann weiter je nach Umständen verschieden invertiert wird.

Das Terpinolen bildet sich beim Kochen von Terpinhydrat, Terpineol oder Cineol mit verdünnter Schwefel- oder Phosphorsäure und bei Behandlung von Pinen mit Schwefelsäure. Es schmilzt gewöhnlich bei 112 bis 113°; nur ganz frisches, völlig reines Terpinolen zeigt den Schmelzpunkt 116°.

Es bildet ein Tetrabromid, welches im Augenblicke des Schmelzens eine schwache Gasentwicklung zeigt, und dessen Lösungen optisch inaktiv sind. Bei Behandlung mit HCl oder HBr geht Terpinolen in die entsprechenden Dipentenderivate über. Das Terpinolen gehört zu den leicht veränderlichen Terpenen. Vergleiche übrigens S. 100.

Das Sylvestren wurde aus russischem und namentlich schwedischem Terpentinöl gewonnen (vergl. S. 98); am reichsten daran erwies sich die Fraktion von 174 bis 178°, und es ließen sich aus dieser Fraktion in der Winterkälte durch Abdestillieren der ätherischen mit HCl gesättigten Lösung und Stehenlassen des Rückstandes reichlich Krystalle von $C_{10}H_{16}2HCl$ erhalten, welche abfiltriert, abgepreßt und aus mäßig warmem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Das reine Sylvestrendichlorhydrat schmilzt bei 72° und zeigt in ätherischer Lösung starke Rechtsdrehung. Das hieraus dargestellte reine Sylvestren besaß den Siedepunkt 175 bis 178°. Es besitzt eine charakteristische Farbenreaktion: seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch einen Tropfen konz. Schwefelsäure prachtvoll blau gefärbt. — Das Sylvestren ist eines der beständigsten Terpene; beim Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohre wird es zwar teilweise polymerisiert, aber nicht invertiert. Das Sylvestren ist rechtsdrehend. Das Sylvestrendibromhydrat $C_{10}H_{16}2HBr$ schmilzt, wie das Chlorhydrat, bei 72° und ist diesem überhaupt sehr ähnlich. Das Dijodhydrat $C_{10}H_{16}2HJ$ bildet weiße, bei 66 bis 67° schmelzende, leicht zersetzliche Krystallblättchen. Endlich ist noch das Sylvestrentetrabromid $C_{10}H_{16}Br$ zu erwähnen, welches man erhält, wenn man Sylvestren in Eisessig löst und Brom bis zur beginnenden Färbung in der Kälte eintröpfelt, die Flüssigkeit dann bis zur beginnenden Trübung mit Wasser

mischt und hierauf in der Kälte stehen läßt. Dasselbe bildet monosymmetrische Tafeln welche bei 135 bis 136° schmelzen und in ätherischer Lösung stark rechts drehen.

Das Terpinen ist nunmehr auch näher charakterisiert worden (vergl. S. 99), was bisher nicht gelang, weil keine krystallisierten Verbindungen dieses Kohlenwasserstoffes erhalten wurden. Durch Webers Untersuchungen mit dem Kardamomenöl, in welchem ein sich mit $N_2O_3$ zu Krystallen vereinigendes Terpen enthalten ist, wurde Wallach darauf geführt, sämtliche Terpene auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen, und es stellte sich alsbald heraus, daß Terpinen es ist, welches jenes Nitrit bildet. Das Terpinen entsteht beim Erwärmen von Terpinhydrat mit Schwefelsäure und bei Inversion von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure, wie auch beim Schütteln von Terpentinöl mit konz. Schwefelsäure unter Vermeidung zu hoher Erwärmung. Es ist ein Bestandteil desjenigen Produktes, welches Armstrong und Tilden früher als Terpilen bezeichneten. Es können aber auch Dipenten, Phellandren und Cineol mit Hilfe von Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt werden.

Die bequemste Darstellungsweise ist die folgende. 2 l Terpentinöl werden in ein starkwandiges Gefäß gegeben und nach und nach in Beträgen von je 5 ccm mit 70 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und damit durchgeschüttelt. Die Erwärmung darf nicht höher steigen, als sie noch bequem von der Hand ertragen wird. Nach Zusatz aller Säure läßt man noch einige Tage stehen, zuerst unter häufigem Umschütteln. Alsdann neutralisiert man mit Soda oder Natronlauge und treibt mit Wasserdampf ab. Das Destillat siedet fast vollständig zwischen 170 bis 190° und ist reich an Terpinen. 250 g davon werden mit 110 g Eisessig und 440 g Wasser vermischt, worauf man unter beständigem Umschütteln nach und nach eine konzentrierte wässerige Lösung von 125 g salpetrigsaurem Natrium innerhalb von 2 Stunden einträgt. Alsdann läßt man 2 Tage stehen, wobei sich Krystalle von Terpinennitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ ausscheiden. Die Krystalle werden abfiltriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf auf unglasierten Tellern möglichst vollständig abgepreßt. Das Nitrit wird alsdann nochmals in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das Terpinennitrit bildet schneeweiße, bei langsamer Krystallisation gut ausgebildete Krystalle, welche bei 155° schmelzen, in Wasser gar nicht, in Petroleumäther schwer, dagegen in warmem Alkohol, Aether, Essigäther und in Eisessig leicht löslich sind. Auch in konz. Säuren löst sich die Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung; dagegen wird sie durch kochende Laugen oder kochende Schwefelsäure zerlegt, wobei Terpinen frei wird. Das Terpinen hat zwar die Neigung zu verharzen, ist aber übrigens ein sehr beständiges Terpen. Mit den Halogenwasserstoffsäuren liefert es flüssige Produkte, von denen das Chlorhydrat allerdings bei sehr niedriger Temperatur erstarrt. Zum schnellen Nachweis des Terpinens in flüchtigen Oelen sondert man aus diesen erst die Fraktion 170 bis 190°, noch besser die Fraktion 179 bis 181° ab und verdünnt 2 bis 3 g davon mit dem gleichen Volumen Petroleumäther, worauf man eine Lösung von 2 bis 3 g Natriumnitrit hinzufügt und unter starkem Schütteln nach und nach die nötige Säuremenge zusetzt. Ist die Mischung beendet, so taucht man sie einen Augenblick in ein heißes Wasserbad und läßt sie dann in der Kälte stehen. Wenn Terpinen vorhanden, so entstehen schon nach wenigen Stunden, jedenfalls aber im Verlaufe von 2 Tagen Krystalle des Terpinennitrits.

Das Phellandren entstammt dem ätherischen Oele des Wasserfenchels (Phellandrium aquaticum) und ist zuerst von Cahours beachtet worden; den Namen hat das Terpen durch Pesci erhalten. Wallach hat nun die gegen 170° siedenden Fraktionen sowohl des Wasser- wie des Bitterfenchelöles untersucht und gefunden, daß sie gegen salpetrige Säure dasselbe Verhalten zeigen.

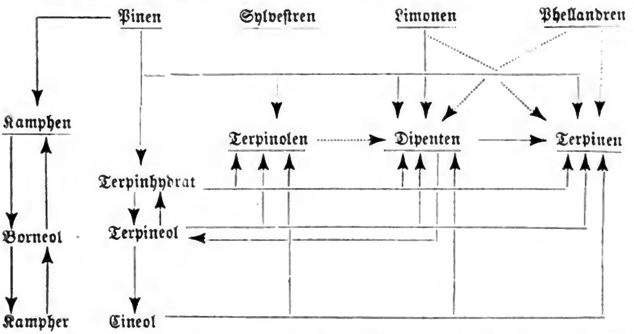
Schüttelt man die Fraktion mit einer Auflösung von salpetrigsaurem Natrium und Eisessig, so durchsetzt sie sich schon nach wenigen Augenblicken mit dünnen,

filzigen Krystallnadeln, welche derselben Verbindung zugehörten, dem *Phellandrennitrit*, so daß also das Phellandren beiden Oelen als wesentlicher Bestandteil zukommt; das Bitterfenchelöl war jedoch reicher daran als das Wasserfenchelöl. Das Phellandrennitrit bildet sich viel leichter als das Terpinennitrit, ist aber auch viel zersetzlicher. Es löst sich in Chloroform und Essigäther sehr leicht auf. Das möglichst reine Nitrit schmilzt bei 94°, unreines Produkt höher (98 bis 99°); wenig über dem Schmelzpunkt zersetzt sich die Verbindung. In Kalilauge löst sich das Nitrit auf, jedoch unter Zersetzung. Auffallend ist die Thatsache, daß die phellandrenhaltigen Fraktionen der Fenchelöle rechtsdrehend sind, das Nitrit dagegen nach links dreht. Das Phellandrennitrit verhält sich übrigens wie eine gesättigte Verbindung.

Reines *Phellandren* ist bisher noch nicht erhalten worden. Doch hat sich sicher ergeben, daß dieser Kohlenwasserstoff zu den veränderlichen Terpenen zu zählen ist. So entstand durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Lösung des Phellandrens in Eisessig *Dipenten*, durch Kochen des Phellandrens mit alkoholischer Schwefelsäure *Terpinen*.

Ueber die wichtigsten *Eigenschaften der eigentlichen Terpene* gibt die umstehende Tabelle genügende Auskunft.

Ferner gibt das folgende Schema eine *Uebersicht über die innerhalb der Terpengruppe beobachteten Uebergänge*, wobei die noch nicht ganz feststehenden Uebergänge durch punktierte Linien angedeutet und in die erste Reihe die natürlichen, in die zweite die vorzugsweise auf künstlichem Wege entstehenden Terpene gestellt worden sind.



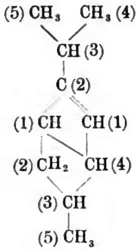

Bezüglich der *Konstitution der Terpene* ist zunächst daran zu erinnern, daß die sämtlichen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ sich in drei voneinander wesentlich verschiedene Gruppen bringen lassen. Die erste Terpengruppe nimmt ein, die zweite zwei Moleküle Halogenwasserstoff durch Addition auf. Demnach wird die erste Gruppe solche Terpene umfassen, welche nur eine lösbare Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, während die Terpene der zweiten Gruppe deren zwei besitzen. Endlich gibt es eine dritte Gruppe, deren Hauptcharakteristikum in der Bildung von Additionsprodukten mit $N_2O_3$ zu suchen ist; solche Verbindungen entstehen mit Vorliebe, wenn aromatische Verbindungen einen ungesättigten „Fettrest“ (d. h. Rest einer nicht aromatischen Verbindung) enthalten. Schließlich muß daran erinnert werden, daß Terpene wie Polyterpene durch Polymerisation von *Pentenen* $C_5H_8$ entstehen können.

| | | Pinen | Kamphen | Limonen | Dipenten | Sylvestren | Terpinolen | Terpinen | Phellandren |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{16}$ | Schmp. | — | 48—49° | — | — | — | — | — | — |
| | Sdp. | 159—161° | 160—161° | 175° | 180—182° | 175—178° | 185—190° | 180° | gegen 170° |
| $C_{10}H_{16}HCl$ | Schmp. | gegen 125° | — | — | — | — | — | — | — |
| | Sdp. | 207—208° | zersetzlich | — | — | — | — | — | — |
| $C_{10}H_{16}HBr$ | Schmp. | 90° | — | — | — | — | — | — | — |
| | Sdp. | — | zersetzlich | — | — | — | — | — | — |
| $C_{10}H_{16}2HCl$ | Schmp. | — | — | Dipentenverbindung | 50° | 72° | wahrscheinlich Dipentenverbindung | — | — |
| $C_{10}H_{16}2HBr$ | Schmp. | — | — | wie oben | 64° | 72° | wie oben | — | — |
| $C_{10}H_{16}2HJ$ | Schmp. | — | — | wie oben | 77 oder 79° | 65—67° | wie oben | — | — |
| $C_{10}H_{16}Br_4$ | Schmp. | — | — | 104—105° | 125° | 135° | 116° | — | — |
| $C_{10}H_{16}N_2O_3$ | Schmp. | — | — | — | — | — | — | 155° | 94° |
| Lösung in Essigsäureanhydrid + konzentrierter Schwefelsäure | | rosa oder gelb | gelblich | rot | rot | blau | (rot) | (rot) | (rot) |

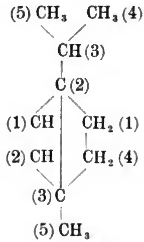
Das gewöhnlichste Penten ist das Isopren, welches wahrscheinlich als Isoamylverbindung aufzufassen und wie folgt zu formulieren ist:

$$\begin{matrix}(4)\,CH_2\\(5)\,CH_3\end{matrix}>\overset{(3)}{C}-\overset{(2)}{CH}=\overset{(1)}{C}H_2.$$

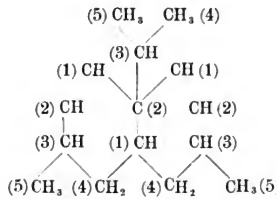
Auf diese Strukturformel beziehen sich die Zahlen in den folgenden von Wallach aufgestellten Terpenformeln:



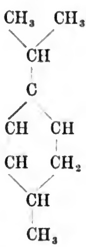
Pinen
(erste Gruppe).



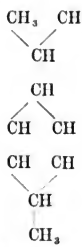
Kamphen
(erste Gruppe).



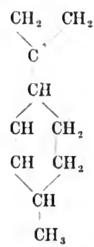
Sesquiterpen.



Limonen
(zweite Gruppe).



Dipenten
(zweite Gruppe).



Phellandren
(dritte Gruppe).

Zu diesen Bildern ist zu bemerken, daß die Pinenformel eine einzige leicht lösliche Doppelbindung aufweist und daß in ihr zwei in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatome verbunden sind, deren Bindung sich schwieriger lösen müßte als die Doppelbindung. Geht die Bindung C(1) und C(4) in C(1) und C(2) über, so entsteht Kamphen. Zur zweiten Gruppe sind Dipenten, Limonen, Terpinolen und Sylvestren zu rechnen, wovon die ersten beiden formuliert erscheinen. Diese Formeln entsprechen wahren Hydrocymolen $C_6H_6CH_3C_3H_7$ (Cymol = $C_6H_4CH_3C_3H_7$ Methylpropylbenzol), wobei die Formel für Limonen optische Aktivität, die durchaus symmetrische Formel für Dipenten dagegen Inaktivität andeuten soll. Die dritte Gruppe von Terpenen endlich bilden Phellandren und Terpinen, von denen für den ersteren Kohlenwasserstoff eine der möglichen Formeln angeführt wurde; wie man sieht, ist hier eine Doppelbindung im Benzolkern, die andere in der Seitenkette vorhanden.

In derselben Abhandlung sind im Anschlusse an die Besprechung des Dipentens einige Mitteilungen über Terpinhydrat, Terpineol und Cineol gemacht, denen noch folgendes zu entnehmen wäre.

Das Terpinhydrat ist ein bei 116—117° schmelzendes Glykol $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, welches unter Wasserabspaltung leicht in Terpineol übergeht, aber unter

dem Einflusse von Säuren auch alle jene Körper liefert, welche Terpineol unter gleichen Umständen ergeben würde, nämlich Dipenten, Terpinolen, Terpinen und, wie neu gefunden, auch Cineol. Während Salzsäure leicht aus Terpinhydrat das Dipentendichlorhydrat liefert, ist Bromwasserstoffsäure von schwächerer Einwirkung. Erst bei anhaltendem Schütteln mit einer Säure von D = 1,49 erhält man das bei 64° schmelzende Dipentendibromhydrat. In konz. Salpetersäure löst sich Terpinhydrat langsam zu einer rosenroten Flüssigkeit auf, aus welcher bei vorsichtigem Erwärmen unter Verfärbung sich eine ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, ausscheidet; dieselbe enthält jedenfalls Salpetersäurereste der Terpens oder Terpineols. — Terpineol ist ein ungesättigter einsäuriger Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, welcher außer den schon erwähnten Veränderungen auch durch Atomumlagerung in das isomere Cineol verwandelt werden kann, wenn man Terpineol mit Phosphorsäure (D = 1,12) mehrere Stunden kocht; das Cineol ist dann in der flüchtigsten Fraktion enthalten. —

Das Cineol $C_{10}H_{18}O$ tritt in sehr erheblichen Mengen im Wurmsamen-, Kajeput- und Eukalyptusöle auf, ist aber auch im Rosmarinöl nachgewiesen worden. Es siedet bei 176 bis 177° und schmilzt bei — 1°. Annähernd reines Cineol erstarrt in einer Kältemischung sehr schnell, besonders wenn man ein Kryställchen Eukalyptol in die Cineol haltende Flüssigkeit bringt — ein neuer Beweis dafür, daß auch Eukalyptol identisch mit Cineol ist. Durch Halogenwasserstoffsäuren läßt sich Cineol leicht in Dipentenderivate überführen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert es Terpinen und Terpinolen, verhält sich also wie das isomere Terpineol.

Die sechste Abhandlung von O. Wallach bezieht sich auf Terpinenderivate (Liebigs Annalen 241, 1887, S. 315). Voran geht ihr (S. 288 bis 315) eine Arbeit über Nitrosate und Nitrosite, zu welcher das Verhalten von Terpinen und Phellandren, mit salpetriger Säure die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_3$ zu bilden, Veranlassung gegeben hat.

Die Anlagerung von $N_2O_3$ oder $N_2O_4$ zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgt nicht immer in demselben Sinne. Dabei scheinen weniger die Versuchsbedingungen, als die Struktur der angewendeten Verbindung maßgebend zu sein. Eine große Gruppe dieser Körper wird durch Amylen $C_5H_{10}$ charakterisiert, welches die Verbindung $C_5H_{10}N_2O_4$ Amylennitrosat liefert. Die Gruppe $N_2O_4$ ist aus $NO_3$ und $NO$ zusammengesetzt zu denken, also die Verbindung als Nitrosonitrat oder abgekürzt als Nitrosat zu bezeichnen. Die Konstitution des Amylennitrosats wäre entweder $C_5H_{10}\left\langle\begin{matrix} NO \\ ONO_2 \end{matrix}\right.$ oder $C_5H_9\left\langle\begin{matrix} NOH \\ ONO_2 \end{matrix}\right.$; in letzterem Falle wäre also eine Isonitrosogruppe vorhanden. Eine zweite Gruppe wird durch die bisher Terpennitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ genannte Verbindung gekennzeichnet; hier ist $NO_2$ und $NO$ angelagert, daher man die Körper als Nitrosonitrite oder abgekürzt als Nitrosite bezeichnen kann. Ob Nitrosat oder Nitrosit entsteht, hängt von der Beschaffenheit der betreffenden Verbindung ab; es wird nämlich unter Bedingungen, welche der Bildung beider Arten von Körpern günstig sind, stets diejenige entstehen, deren physikalische Beschaffenheit ihre Abscheidung begünstigt. Alle Nitrosate und Nitrosite zeichnen sich durch außerordentliche Reaktionsfähigkeit aus. So entstehen z. B. bei Einwirkung von Basen auf Nitrosate oder Nitrosite die sog. Nitrolamine, z. B. aus Amylennitrosat und Anilin das Amylennitrolanilin $C_5H_9\left\langle\begin{matrix} NOH \\ NHC_6H_5 \end{matrix}\right.$ oder bei Einwirkung von Aethylamin auf Terpinennitrosit das Terpinennitroläthylamin $C_{10}H_{15}\left\langle\begin{matrix} NOH \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right.$. Es ist nicht nötig, die zahlreichen einzelnen Nitrolamine, welche Wallach dargestellt hat, aufzuzählen, vielmehr sei hier nur das angeführt, was für das Verständnis der Eigenschaften und Konstitution der Terpen wichtig ist.

Wie das Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ erhalten wird, ist schon früher (S. 104) angeführt worden. Die Verbindung krystallisiert in monoklinen Tafeln, die bei 155° schmelzen, ist in Alkalien absolut unlöslich und läßt sich sehr leicht durch

Basen in Nitrolamine verwandeln. Die letztere Umsetzung gelingt jedoch glatt nur mit Basen der Fettreihe, wobei man wie folgt, verfährt. Man löst Terpinennitrosit im Kolben mit aufsteigendem Kühler durch Erwärmen mit dem vierfachen Gewicht Alkohol. Ist alles gelöst, so fügt man auf 1 Molekül Nitrosit je 2 Mol. der betreffenden Base hinzu (trocken oder in mindestens 33 prozentiger Lösung). Man läßt die Reaktion sich vollziehen und kocht dann noch einmal auf, worauf man im Wasser ausgießt. Es fällt eine harzige, mit der Zeit erhärtende Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, dann mit Salzsäure aufgenommen wird. Beim Filtrieren bleibt das Harz zurück. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, worauf die Base in weichen amorphen Massen sich ausscheidet. Nach einiger Zeit werden diese Massen aber krystallinisch, worauf man sie zerkleinert, mit Wasser auswäscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Die meisten Nitrolamine bilden dann gute Krystalle. Es wurden in solcher Weise Terpinennitroläthylamin, -methylamin, -diäthyl- und -dimethylamin, Terpinennitrolamylamin, -piperidin und -amin hergestellt.

Das Phellandrennitrit enthält die Gruppe $N_2O_3$ offenbar in anderer Bindung, als das Terpinennitrosit; während z. B. das letztere mit Piperidin eine Nitrolbase liefert, gibt ersteres keine Spur von Base, vielmehr neben neutralen Verbindungen solche von eher saurem Charakter. Wahrscheinlich besitzt Phellandrennitrit die Formel $C_{10}H_{16} \langle {NO \atop NO_2}$, während Terpinennitrit als $C_{10}H_{16} \langle {NO \atop ONO}$ aufzufassen wäre.

Wie Nitrosite, so dürfte es auch Nitrosate der Terpene geben. Bereits Maißen hatte eine Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4HCl$ erhalten, und zwar durch Einwirkung von Salzsäure, Amylnitrit und Salpetersäure auf Karven. Wallach weist nun nach, daß hierbei das Karven zuerst durch HCl in Dipenten übergeführt worden ist, und daß Dipenten dieselbe Verbindung viel reichlicher und reiner liefert. Mit organischen Basen liefert der Körper $C_{10}H_{16}N_2O_4HCl$ ausgezeichnet krystallisierende Basen vom Charakter der Nitrolamine. Es ist also wohl zweifellos, daß die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4HCl$ ein Nitrosat des Dipentens ist.

Die angeführten Thatsachen zusammen genommen, lassen die Wallachsche Annahme, daß einigen Terpenen eine doppelte Kohlenstoffbindung in der Seitenkette zukommt, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

In der siebenten Abhandlung setzt Wallach im allgemeinen seine Mitteilungen über die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4HCl$ fort und beschreibt weiter eine neue Klasse von Terpenabkömmlingen, die Nitrosochloride (Liebigs Annalen 245, 1888, S. 241). Was zunächst die von Maißen entdeckte Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4HCl$ anlangt, so ist dieselbe als Nitrosat $C_{10}H_{17}Cl {NO \atop O(NO_2)}$ oder $C_{10}H_{16}Cl {NOH \atop (ONO_2)}$ aufzufassen. Man erhält die Verbindung, indem man Limonen mit Chlorwasserstoff sättigt, dann Eisessig zusetzt und hierauf ein Gemisch von Salpetersäure und Amylnitrit einträgt. Der Erfolg der Reaktion hängt aber sehr vom Grade der Sättigkeit mit Chlorwasserstoff, wie den dabei inne gehaltenen Temperaturen ab. Die Untersuchung der betreffenden Verhältnisse legte die Vermutung nahe, daß beim Einleiten von HCl in Limonen außer dem schon bekannten, bei $50^0$ schmelzenden Dipentendichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$ noch ein eigentümliches Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ entstehe, welches die Fähigkeit besitze, die Gruppe $N_2O_4$ aufzunehmen. In der That wurde eine solche Verbindung isoliert.

Es wurde nämlich Limonen mit HCl gesättigt und das salzsäurehaltige Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert. Man erhielt bei 11 mm Druck eine bei 90 bis $92^o$ ziemlich konstant siedende Fraktion, worauf die Temperatur stieg und das bei $150^o$ Siedende in der Vorlage erstarrte. Letzterer Anteil war Dipentendichlorhydrat. Die bei 90 bis $92^o$ siedende Fraktion dagegen enthielt das ungesättigte Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welches bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salpeter-

säure vollständig in die Maißensche Verbindung überging, welche also als Monochlorhydratnitrosat oder Hydrochlornitrosat bezeichnet werden muß. Die Frage ist bloß noch, ob das Monochlorhydrat aus Dipentendichlorhydrat entstanden ist oder sich durch direkte Addition von HCl an Limonen bildet. Der Versuch hat bewiesen, daß beide Bildungsweisen möglich sind. Wird eine alkoholische Lösung von Dipentendichlorhydrat einige Zeit schwach erwärmt und dann in Wasser ausgegossen, so scheidet sich ein Oel ab, aus welchem man im luftleeren Raume einen Betrag an Monochlorhydrat abdestillieren kann. Es ist also das Flüssigbleiben von Dipentendichlorhydrat, welches längere Zeit mit Alkohol in Berührung, nicht immer auf Umwandlung von Dipenten in Terpinen zurückzuführen. Umgekehrt erhält man aus Limonen ein Monochlorhydrat, wenn man diesen Kohlenwasserstoff mit 1 Mol. rauchender Salzsäure in Berührung bringt.

Wird das Monochlorhydrat mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt, so entsteht ein Hydrochlornitrosochlorid $C_{10}H_{16}HCl\,NOCl$. Es ist dies ein Nitrosat, in welchem an Stelle des Salpetersäurerestes $(ONO_2)$ Chlor eingetreten ist:

$$C_{10}H_{16}HCl\begin{matrix}NO\\ONO_2\end{matrix}\ \text{Nitrosat;}\quad C_{10}H_{16}HCl\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix}\ \text{Nitrosochlorid.}$$

Solche Nitrosochloride kann man aus den Terpenen in wenigen Augenblicken abscheiden, wenn man ein kalt gehaltenes Gemisch von Terpen und Amylnitrit einfach mit konzentrierter Salzsäure durchschüttelt und dann etwas Alkohol oder Eisessig hinzufügt. Wendet man statt der Salzsäure Bromwasserstoffsäure an, so bekommt man Nitrosobromide. Es sind im einzelnen die folgenden Verbindungen erhalten worden.

Das Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, welches Tilden entdeckt hat, erhält man am einfachsten, indem man 14 ccm Pinen mit 20 ccm Amylnitrit und 34 ccm Eisessig vermischt und zu je 6 ccm dieser Mischung 3 ccm eines Gemisches gleicher Volumina roher Salzsäure (33 prozentig) und Eisessig unter guter Kühlung und kräftigem Durchschütteln nach und nach hinzufügt. Nach jedem Salzsäurezusatz tritt Blaufärbung auf, welche erst verschwinden muß, ehe neuer Säurezusatz geschieht. Man erhält ein blendend weißes Krystallpulver, welches man in Chloroform löst und mit Methylalkohol wieder ausfällt. Die reine Verbindung läßt sich ohne Zersetzung aus heißem Benzol umkrystallisieren und schmilzt bei 103°. Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wird HCl abgespalten und eine bei 130 bis 131° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ erhalten. Lösungen des Pinennitrosochlorids sind optisch inaktiv. — Das Pinennitrosobromid $C_{10}H_{16}NOBr$ ist dem Nitrosochlorid ähnlich und schmilzt bei 91 bis 92°. — Aus dem Nitrosochlorid läßt sich durch Einwirkung von Piperidin leicht ein Nitrolamin erhalten, nämlich Pinennitrolpiperidin $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$, welches bei 118 bis 119° schmilzt. Andere Basen zeigen dagegen Neigung, unter Salzsäureabspaltung die Nitrosoverbindung $C_{10}H_{15}NO$ zu liefern.

Aus dem Kamphen ist kein Nitrosochlorid erhalten worden; dagegen erhält man leicht das von Tilden entdeckte Limonennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, wenn man gleiche Moleküle Limonen und Amylnitrat mit nicht überschüssiger rauchender Salzsäure bei guter Abkühlung durchschüttelt. Ein Zusatz von Alkohol, Methylalkohol oder Eisessig befördert die Abscheidung der Verbindung. Dieselbe schmilzt bei 103° und geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge glatt in Karvoxim vom Schmelzpunkt 72° über. Durch Goldschmidt ist das Limonennitrosochlorid in Karvol übergeführt worden. Das Nitrosochlorid ist stark rechtsdrehend; das daraus erhaltene Karvoxim linksdrehend, während Karvoxim aus Karvol ebenso stark rechtsdrehend ist. Es gibt also zwei physikalisch isomere Karvoxime. Aus dem Nitrosochlorid kann man ein Nitrosochloridchlorhydrat $C_{10}H_{16}NOClHCl$ darstellen, welches bei 113 bis 114° schmilzt, das Molekül HCl aber nur sehr lose gebunden enthält. — Das Dipentennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ schmilzt bei 101 bis 102° und ist optisch inaktiv. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO$, welche dem Karvoxim isomer ist, aber bei 92 bis 93° schmilzt und sich auch sonst anders verhält. — Das Sylvestrennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ ist sehr leicht löslich in Chloroform, läßt sich auch aus kochendem Methylalkohol umkrystallisieren, schmilzt bei 106 bis 107° und liefert rechtsdrehende Lösungen. — Das Terpinen lieferte bisher kein Nitrosochlorid.

Weiter hat Wallach das Limonenmonochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, dessen schon oben Erwähnung geschehen ist, genauer untersucht. Es ist am leichtesten zu erhalten, indem man gleiche Volumina rauchende Salzsäure und Eisessig vermischt und das Gemisch in sein halbes Volumen Limonen einträgt. Die Temperatur muß während einer Stunde bei 70° gehalten werden, worauf man in Wasser ausgießt und das Oel im Vakuum rektifiziert. Das Monochlorid ist rechtsdrehend und hat die Dichte 0,98. Im luftleeren Raume siedet es bei 90°; aber bei längerem Aufbewahren steigt dieser Siedepunkt. Mit Halogenwasserstoffsäuren verbindet es sich direkt. Bei Behandlung mit Amylnitrit und Salpetersäure bildet sich daraus die Maißensche Verbindung $C_{10}H_{16}HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{ONO_2}$, das Limonenchlorhydratnitrosat oder Hydrochlorlimonennitrosat. Hieraus oder auch direkt aus dem Limonen ist die ebenfalls schon erwähnte Verbindung $C_{10}H_{16}HClNOCl$ Hydrochlorlimonennitrosochlorid, welche bei 109° schmilzt, zu gewinnen. Das Hydrochlorlimonennitrosat setzt sich mit Basen, wie Anilin, Toluidin u. s. w. unter Bildung von Nitrolaminen um. — Weiter ist ein Dipentennitrosat $C_{10}H_{16}NO(ONO_2)$ dadurch erhalten worden, daß in ein gekühltes Gemisch aus Dipenten, Amylnitrit und Eisessig Salpetersäure eingetragen wurde. Die Verbindung krystallisiert in rautenförmigen Blättchen und schmilzt bei 84° unter Zersetzung. Mit Basen bildet sie Nitrolamine; durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge geht sie unter Abspaltung von Salpetersäure in die schon erwähnte, bei 93° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ über. — Bezüglich des Terpinennitrosits $C_{10}H_{16}N_2O_3$ ist Wallach zu der Ansicht gelangt, daß hierin eine Nitrosogruppe enthalten sei, welche aber unter dem Einflusse von Reagentien große Neigung hat, sich in die Isonitrosogruppe zu verwandeln. Die wahrscheinlich richtige Formel dieser Verbindung ist mithin $C_{10}H_{16}\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{(ONO)}$.

Eine im gleichen Jahre von O. Wallach veröffentlichte Abhandlung (Liebigs Ann. 245, 1888, S. 191), beschäftigt sich mit der Benutzbarkeit der Molekularrefraktion für Konstitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe. Es kann hier nicht ausführlicher dieser Arbeit gedacht werden; doch sei bemerkt, daß sie vorwiegend den Zweck hat, gegenüber den Behauptungen Brühls die Ansicht zu vertreten, daß keineswegs die heutigen Kenntnisse der physikalischen Eigenschaften ausreichen, um über die Konstitution der Terpene zuverlässige Theorien aufzustellen, daß vielmehr ausschließlich die chemische Untersuchung hier einige Klarheit geschaffen hat. Interessant ist die in dem genannten Aufsatze gelegentlich gemachte Bemerkung, daß die Terpene sehr geringe spezifische Wärme besitzen

Die achte Abhandlung bringt Mitteilungen über Limonen, Dipenten, Phellandren und die gegenseitigen Beziehungen der Terpene überhaupt (Liebigs Annalen 246, 1888, S. 221).

Eine erneute Untersuchung der Fichtennadelöle ergab, daß dieselben in ihrer Zusammensetzung trotz verschiedener Abstammung ziemlich übereinstimmen, wenn auch der Prozentgehalt an den einzelnen Bestandteilen ein verschiedener ist. Einen Hauptbestandteil bildet das bei 160° siedende Linkspinen; daneben findet sich eine reichliche Menge von Linkslimonen in der zwischen 170 und 180° siedenden Fraktion, sowie vielfach etwas Dipenten. Es wurde zunächst nur das Linkslimonen näher untersucht. Dasselbe erhielt Wallach durch sorgfältige Fraktionierung eines angeblich aus den Nadeln von Pinus picea gewonnenen Oels. Das Linkslimonen zeigte den Siedepunkt 175 bis 176°, die Dichte 0,846 bei 20° und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -105°$. Die Molekularrefraktion berechnet sich (bezogen auf $n_D = 1{,}47459$) zu 45,23. Aus dem Linkslimonen erhält man ein Tetrabromid, dessen Krystalle denen des Tetrabromids aus Rechtslimonen gleichen, aber entgegengesetzten Charakter der Winkel besitzen. Die Auflösung des Linkslimonentetrabromids war linksdrehend. Ganz ähnlich verhielten sich alle andern Derivate von Linkslimo-

nen und Rechtslimonen zu einander, so daß hieraus folgt: *Rechts- und Linkslimonen sind chemisch identisch, aber physikalisch isomer.* Diese Thatsache ist für die Erforschung der Terpene und ihrer Natur von hervorragender Wichtigkeit.

Werden gleiche Mengen *Rechts-* und *Linkslimonen* vermischt, so entsteht nicht etwa ein inaktives Limonen, sondern vielmehr *Dipenten.* Ebenso entsteht das Dipententetrabromid, wenn man konzentrierte Lösungen der Rechts- und Linkslimonentetrabromide mengt.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die *Karvoxime.* Wird nach der *Goldschmidt*schen Reaktion Karvol mit Hydroxylamin behandelt ($C_{10}H_{14}O + NH_2OH = H_2O + C_{10}H_{14}NOH$, so entsteht *rechtsdrehendes Karvoxim* mit $[\alpha]_D = + 39{,}71^\circ$; wird dagegen aus rechtsdrehendem Limonennitrosochlorid Salzsäure abgespalten, so entsteht *linksdrehendes Karvoxim* ($C_{10}H_{16}NOCl = HCl + C_{10}H_{14}NOH$) mit $[\alpha]_D = - 39{,}34^\circ$; wird endlich linksdrehendes Limonennitrosochlorid mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, so bildet sich wiederum der zunächst genannte *rechtsdrehende Karvoxim.* Vermischt man gleiche Gewichtsmengen Rechts- und Linkskarvoxim, so entsteht das schon erwähnte (Seite 110) bei 93° schmelzende *Nitrosodipenten,* welches also *inaktives Karvoxim* ist. Dasselbe ist in Lösungsmitteln schwerer löslich, als die aktiven Karvoxime es sind, namentlich löst es sich in kalter konzentrierter Natronlauge gar nicht.

Vergleicht man die *aktiven Limonen-* und die *inaktiven Dipentenverbindungen,* so zeigen letztere stets höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit, als erstere. Die aktiven Limonenverbindungen verhalten sich zu den inaktiven Dipentenverbindungen ungefähr wie die beiden Weinsäuren zur Traubensäure.

*Wallach* wendet sich nun weiter der Entdeckung ähnlicher Verhältnisse bei *Phellandren* zu. Das *Phellandren* war bisher als rechtsdrehender Kohlenwasserstoff im Bitter- und Wasserfenchelöl gefunden worden. *Wallach* hat es auch im *Elemiöl* nachgewiesen, während er aus *australischem Eukalyptusöl* (von E. amygdalina) ein *Linksphellandren* erhielt. Die beiden Kohlenwasserstoffe* sind nicht voneinander verschieden außer im Drehungsvermögen. Dasselbe gilt für die *Nitrite.* Das aus Rechtsphellandren erhaltene Nitrit ist stark linksdrehend, das aus Linksphellandren gewonnene dagegen stark rechtsdrehend. Werden gleiche Mengen des Rechts- und Linksnitrits gemischt, so entsteht ein *inaktives Phellandrennitrit,* dessen sonstigen Eigenschaften denen der aktiven Nitrite völlig gleichen. Es sind jetzt neue Gesichtspunkte über die *gegenseitigen Beziehungen der Terpene* gewonnen worden. Bekanntlich geht Pinen in *Dipenten* über, und ebenso entsteht letzterer Kohlenwasserstoff durch Vereinigung von *Rechts-* und *Linkslimonen.* Offenbar verläuft nun die *Umwandlung von Pinen in Dipenten* wie folgt: zuerst nimmt Pinen Wasser auf und geht in Terpineol oder Terpinhydrat über; dieses verliert alsdann wiederum Wasser und liefert Dipenten, also ein Gemisch aus + und — Limonen. Unter gewissen Umständen kann hierbei sogar *aktives Limonen* gebildet werden; ebenso ist die Bildung von *Cineol* ermöglicht: das Pinen enthält vermutlich eine Para- und eine Aethylenbindung; wird die Parabindung aufgehoben und HOH aufgenommen, so entsteht *Terpineol;* wird hieraus Wasser abgespalten und eine zweite Aethylenbindung fertig gestellt, so haben wir *Limonen;* tritt aber im Terpineol Atomverschiebung ein, so resultiert *Cineol.* Diese Umwandlungen vollziehen sich insbesondere da, wo Terpene und Säuren zusammentreffen, und diese Thatsache setzt uns

in den Stand, über die Vorgänge in Terpen führenden Pflanzen recht wahrscheinliche Vermutungen aufzustellen. Die Blätter, Blüten, jungen Internodien der Pflanze u. s. w. bilden vorzugsweise Säuren. Nehmen wir nun Pinen als gegebenes Terpen an, so ist es erklärlich, daß sich z. B. in den Stämmen der Nadelhölzer vorzugsweise Pinen, in den Nadeln aber (die Säure halten) neben Pinen auch Limonen finden wird. In sehr säurereichen Früchten (z. B. denjenigen der Aurantiaceen) wiegt dann Limonen vor, ohne daß Pinen ganz zu verschwinden braucht (vergl. Citronenöl). Neutralisieren sich Rechts- und Linkslimonen, so muß Dipenten entstehen. Auch das Vorkommen von Terpineol und Cineol in ätherischen Oelen erklärt sich aus dem gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte leicht. Die genetischen Beziehungen zwischen Pinen, Kamphen, Kampher und Borneol sind schon längere Zeit bekannt. Die Arbeit der Pflanzen bei Hervorbringung der scheinbar so verschiedenartigen ätherischen Oele ist demnach im allgemeinen eine einfache.

Die neunte Abhandlung, welche Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Oele bringt, rührt von O. Wallach und E. Gildemeister her (Liebigs Ann. 246, 1888, S. 265) und macht zunächst Mitteilungen über Oxydationsversuche in der Terpenreihe, namentlich mit dem Cineol, und weiter über Eukalyptusöle. Was zunächst die Oxydationsversuche anlangt, so knüpfen dieselben an die Thatsache an, daß zwar durch Fittig u. A. die Oxydation von Terpenen mittels Salpetersäure ausgeführt, daß hierbei aber stets unentschieden geblieben sei, welches Terpen Oxydation erfahre, da Säuren auf Terpene invertierend einwirken. Da nun Alkalien die Terpene nicht verändern, hat Wallach die Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung versucht und hat dabei gefunden, daß Limonen, Dipenten, Phellandren, Terpinhydrat und Terpineol sehr schnell und weitgehend, Sylvestren schon schwieriger und Pinen und Cineol ziemlich langsam oxydiert werden. Aus dem Cineol bildet sich eine krystallisierende Säure, die Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, welche isomer mit Oxykamphersäure ist. Man erhält ungefähr 45 Prozent vom Gewichte des Cineols an reiner Cineolsäure. Dieselbe ist in 70 Teilen Wasser von 15° oder 15 Teilen Wasser von 100° löslich, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform. Die wässerigen Lösungen sind inaktiv. Bei 196 bis 197° schmilzt die Säure unter Zersetzung. Durch übermangansaues Kalium wird die Säure im wesentlichen zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydiert. Cineol verschiedener Abstammung liefert stets dieselbe Cineolsäure. Die Säure ist zweibasisch und kann daher $C_8H_{14}O(COOH)_2$ geschrieben werden. Ihr Kalk- und Silbersatz, wie ihr neutraler Aethylester sind dargestellt worden.

Der zweite Teil der Abhandlung bezieht sich auf Eukalyptusöl von Eucalyptus amygdalina, welches man gewöhnlich als australisches Eukalyptusöl bezeichnet. Dasselbe sollte kein Cineol enthalten, weshalb insbesondere die Fraktion von 175 bis 177° näher untersucht wurde. Allerdings trat nach dem Lösen in Petroleumäther und Einleiten von Chlorwasserstoffgas keine Ausscheidung des Chlorhydrats ein; dagegen konnte man das Bromadditionsprodukt des Cineols und ebenso Cineolsäure aus der Fraktion erhalten, womit die Anwesenheit von Cineol nachgewiesen war. Sehr bequem entstand auch das Cineolbromhydrat $C_{10}H_{18}O$, HBr, welches einen schneeweißen krystallinischen Niederschlag bildet, wenn man Cineol in Petroleumäther löst und bei Kühlung durch eine Kältemischung Bromwasserstoff einleitet. Das Bromhydrat ist beständiger und schwerer löslich als das Chlorhydrat und schmilzt bei 56 bis 57°. Daß Cineol in dem australischen Eukalyptusöl vorhanden sei, ist somit nachgewiesen und das Ausbleiben der Chlorwasserstoffreaktion kann nur auf die Anwesenheit störender Verunreinigungen zurückgeführt werden. — In den niedriger siedenden Anteilen (bis 175°) war durch die Nitritreaktion Phellandren als wesentlicher Bestandteil nachzuweisen, und zwar war dies Linksphellandren, wie schon oben mitgeteilt wurde. — Endlich wurde auch das gewöhnliche Eukalyptusöl (von Eucalyptus globulus) näher untersucht. In demselben findet sich in großen Mengen Cineol; außerdem ein Kohlenwasserstoff, welcher bisher Eukalypten genannt wurde. Bei der Destillation des Oeles gehen

zuerst Aldehyde der Fettsäuren über; später folgt eine gegen 165° siedende und das polarisierende Licht stark rechtsdrehende Flüssigkeit, welche sich im wesentlichen als Rechtspinen erwies. Die höher siedenden Anteile enthalten das Cineol.

Die zehnte Abhandlung Wallachs (Liebigs Ann. 252, 1889, S. 94) bringt die Widerlegung der Behauptung Brühls, daß die Terpene des Lorbeer- und Pfefferminzöles, welche gewöhnlich Lauren und Menthen genannt werden, besondere Kohlenwasserstoffe seien. Diese Behauptung stützte sich auf die physikalischen Eigenschaften der beiden Terpene, insbesondere auf ihre Molekularrefraktion. Die chemische Untersuchung der beiden ätherischen Oele hatte aber folgende Resultate. Was zunächst das Lorbeerblätteröl anlangt, so enthielt die Fraktion von 158 bis 168°, welche unbedeutend war, Linkspinen. In den Fraktionen von 170 bis 178° müßte sich das Lauren finden; es war aber nur Cineol darin nachweisbar; und zwar ist das Cineol in viel höherem Betrage vorhanden, als das Pinen. Die Fraktion über 180° zeigte auffallenden Geruch nach Anethol, wurde aber nicht näher untersucht. Im Lorbeerbeerenöl wurden ebenfalls Pinen und Cineol konstatiert. Das Pinen fand sich in dem zwischen 164 und 166° siedenden Anteil und ließ sich nachweisen durch Bildung des Pinennitrosochlorids, welches bei der Behandlung mit Benzylamin das sehr charakteristische, schon nach einmaligem Umkrystallisieren reine Pinennitrolbenzylamin (Schmelzpunkt 122 bis 123°) lieferte. Auch besitzt das Pinen alle diejenigen Eigenschaften, welche Gladstone dem Lauren zuschreibt. Der größere Teil des Lorbeerbeerenöles siedet bei 174 bis 177°; hierin ist wiederum Cineol der Hauptbestandteil. Die eigentümlichen Eigenschaften, welche Brühl dem sog. Lauren zuschreibt, sind jedenfalls auf Verunreinigung von Pinen mit Cineol zurückzuführen.

Es folgt hieraus, daß die Bestimmung des Brechungsexponenten (vergl. S. 79) erst dann erfolgen darf, wenn die chemische Natur des untersuchten Körpers festgestellt ist. Für die Echtheit der ätherischen Oele bietet die refraktometrische Methode gar keine Anhaltpunkte; so z. B. besitzen Cineol, Terpin und Cymol fast denselben Brechungsexponenten $n_D$, so daß etwa eine Verfälschung des Orangenschalenöls mit viel Cymol gar nicht nachweisbar sein würde.

Bezüglich des Menthens im Pfefferminzöl hat Wallach noch keine Untersuchungen ausgeführt; er spricht aber die Vermutung aus, daß auch dies kein neues Terpen sein dürfte.

Dagegen sind eine Reihe anderer Oele bezüglich ihrer Bestandteile genauer geprüft worden. Was zunächst das Weihrauch- oder Olibanumöl anlangt, so soll dasselbe einen Kohlenwasserstoff Oliben enthalten. Die Untersuchung zeigte, daß die Fraktion von 157 bis 165° Linkspinen enthielt. Die Anteile über 175° waren sauerstoffhaltig. Insbesondere wurden in der Fraktion 177 bis 179° noch kleine Mengen Dipenten nachgewiesen, welche aber auch erst aus Pinen oder aus Cineol bei der Bildung des Dipententetrabromids entstanden sein können. Von dem sauerstoffhaltigen Körper wurde nur festgestellt, daß er über 175° siedet. — Ferner fand Wallach, wie schon erwähnt (S. 112) im Elemiöl das bereits besprochene Rechtsphellandren in den bis 175° übergehenden Anteilen, und zwar in erheblicher Menge. Die zwischen 175 und 180° siedende Fraktion enthält viel Dipenten. Die höher siedenden Destillate spalten sich beim Destillieren, namentlich wenn saures Kaliumsulfat zugegen ist, wobei Wasser auftritt. Dies weist auf die Gegenwart von Polyterpenen hin; außerdem finden sich darin sauerstoffhaltige Körper. Wiederholt wurden bei der Rektifikation des Oeles auch kleine Mengen von zarten Krystallnadeln erhalten, welche wahrscheinlich zum Amyrin in Beziehung stehen. Bemerkt sei, daß die Angaben von Deville über Elemiöl mit den hier gemachten im wesentlichen übereinstimmen; da derselbe aber linksdrehendes Oel hatte, so war in demselben vermutlich kein Rechts-, sondern Linksphellandren enthalten. — In den niedrig siedenden, der Menge nach geringen Anteilen des Salbeiöles (Fraktion 158 bis 168°) war hauptsächlich Pinen, in der Fraktion 174 bis 178° Cineol enthalten. Erst über 178° destilliert die Hauptmasse des Oeles, und in dem Destillate findet sich der Hauptbestandteil des Salbeiöles, das Salviol, welches bei 201 bis 204° siedet. — Das Macisöl gibt bis 165° ein sehr bedeutendes Destillat, welches vorzugsweise Pinen enthält. Die Fraktion ist inaktiv (das Rohöl stark rechtsdrehend), wie die pinenhaltige Fraktion des Salbeiöles, so

daß hier Neutralisation von + und — Pinen stattgefunden haben muß. Dafür spricht auch das eigentümliche Verhalten der Fraktion gegen Bromwasserstoff. Die höher siedenden Anteile sind rechtsdrehend, aber noch nicht näher untersucht; doch wurde in der Fraktion von 175 bis 180° Dipenten nachgewiesen.

Die elfte Abhandlung (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 106) bringt neue Mitteilungen über die Isomerieverhältnisse innerhalb der Terpengruppe. Wie auf S. 110 geschildert, kann man leicht die Nitrosochloride der Terpene erhalten, welche sich gegenüber organischen Basen sehr reaktionsfähig erweisen; es bilden sich hierbei nämlich die Nitrolamine, welche Basen neue Isomerien unter den Terpenen haben erkennen lassen. Bekanntlich lieferten + und — Limonen und deren Derivate beim Vermischen gleicher Moleküle das inaktive Dipenten mit seinen Abkömmlingen. Die beiden Limonene verhielten sich sonach zum Dipenten, wie die beiden Weinsäuren zur Traubensäure. Es ist nun Wallach gelungen, noch ein zweites inaktives Dipenten zu erhalten, welches sich zum ersten dann also ungefähr verhält, wie die inaktive Weinsäure zur Traubensäure.

Es zeigte sich nämlich, daß das aus Limonen erhaltene Nitrosochlorid (ein weißes krystallinisches Pulver im reinen Zustande ziemlich beständig) nicht einheitlich war, sondern aus zwei physikalisch verschiedenen Körpern bestand, dem $\alpha$-Limonennitrosochlorid und dem $\beta$-Limonennitrosochlorid; und zwar existieren diese beiden Abkömmlinge sowohl vom Rechts-, wie vom Linkslimonen. Werden 100 g des völlig trockenen Nitrosochlorids mit 300 g Chloroform in der Kälte digeriert, so bleibt die $\beta$-Verbindung ungelöst. Man reinigt dieselbe, indem man sie mit der zehnfachen Gewichtsmenge Chloroform auflöst, alsdann filtriert und das Filtrat mit Methylalkohol unvollständig fällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Aether gewaschen, getrocknet, mit der dreifachen Menge Aether digeriert, filtriert, mit Aether gewaschen und abermals getrocknet. Jetzt ist die Verbindung rein und bildet etwas wollige Nadeln; sie ist sehr schwer löslich, besitzt etwas schwächeres Drehungsvermögen als die $\alpha$-Verbindung und schmilzt ungefähr bei 100°. Sie macht ungefähr 20 Prozent des Gemisches der Nitrosochloride aus. — Das Filtrat von der $\beta$-Verbindung enthält die $\alpha$-Verbindung, welche man aus demselben durch Fällung mit Methylalkohol abscheidet und im übrigen ähnlich, wie die $\beta$-Verbindung reinigt. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigt die $\alpha$-Verbindung wasserhelle glasglänzende Krystalle des monosymmetrischen Systems; oft ist ein Krystall mehrere Gramme schwer. Die Verbindung schmilzt bei 103 bis 104, in einem anderen Falle bei 105 bis 106°, ist im gleichen Gewichte Chloroform und im doppelten Gewichte Aether löslich und besitzt Drehungsvermögen nach links, wenn aus — Limonen gewonnen, nach rechts, wenn aus + Limonen dargestellt; in beiden Fällen aber gleich groß.

Werden die $\alpha$ oder $\beta$-Nitrosochloride mit Basen zu Nitrolaminen umgesetzt, so entstehen stets dieselben Nitrolamine, so daß also die Nitrosochloride chemisch identisch, aber physikalisch isomer erscheinen. Aber es liefern Nitrosochloride aus Rechtslimonen andere Nitrolamine, als Nitrosochloride aus Linkslimonen. Wir bekommen z. B. aus Piperidin und Limonennitrosochlorid die Limonennitrolpiperidine $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$ und zwar aus

| | |
|---|---|
| Nitrosochlorid des + Limonens | $\alpha$-Nitrol-Piperidin, linksdrehend.<br>$\beta$-Nitrol-Piperidin, rechtsdrehend. |
| Nitrosochlorid des — Limonens | $\alpha$-Nitrol-Piperidin, rechtsdrehend.<br>$\beta$-Nitrol-Piperidin, linksdrehend. |

Aehnliche Verhältnisse gelten auch für diejenigen Nitrolamine, welche aus Limonennitrosochlorid und Anilin oder Benzylamin sich bilden. Durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen von Nitrolaminen aus Limonennitrosochlorid, welche aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, erhält man inaktive Dipentennitrolamine, welche natürlich auch direkt aus Dipenten dargestellt werden können. Ueber die sämtlichen hier in Rede stehenden Nitrolamine gibt folgende Tabelle eine Uebersicht:

| mit | | Nitrolamine aus Linkslimonen Drehungsrichtung | Schmelzpunkt | Rechtslimonen Drehungsrichtung | Schmelzpunkt | Dipenten Drehungsrichtung | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Piperidin | α | — | 94° | + | 94° | 0 | 154° |
| | β | + | 110° | — | 110° | 0 | 152° |
| Anilin | α | — | 112° | + | 112° | 0 | 125° |
| | β | + | 153° | — | 153° | 0 | 149° |
| Benzylamin | α | — | 93° | + | 93° | 0 | 110° |
| | β | +? | ? | —? | ? | 0 | ? |

Die Nitrolamine aus Pinen erwiesen sich als identisch, gleichgiltig ob Rechts- oder Linkspinen verwendet worden war; dasselbe gilt für die Nitrosochloride. Weiter wurden noch Nitrolamine von Terpinen und von Sylvestren hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse für die betreffenden Terpennitrolbenzylamine $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7$ sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

| aus | Nitrolbenzylamine Drehungsvermögen | Schmelzpunkt | Krystallform |
|---|---|---|---|
| Pinen | 0 | 122—123 | rhombisch hemiëdrische Prismen. |
| α-Limonen | + oder — | 92—93° | spröde Nadeln. |
| α-Dipenten | 0 | 109—110° | monokline Prismen. |
| Terpinen | 0 | 137° | weiche, atlasglänzende Blätter. |
| Sylvestren | + | 71—72° | große Prismen. |

An die elfte Abhandlung schließen sich Angaben über die Molekularrefraktion des Kamphens an (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 136). Brühl hatte nämlich die Behauptung aufgestellt, chemische wie physikalische Eigenschaften des Kamphens sprächen dafür, daß dies ein gesättigter Kohlenwasserstoff sei. Insbesondere gehe dies auch daraus hervor, daß Kamphen eine wesentlich andere Molekularrefraktion besitze als Pinen. Wallach weist nun nach, daß die letztere Angabe falsch ist; und ebenso sprechen die chemischen Eigenschaften des Kamphens für die Auffassung desselben als eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Die zwölfte Abhandlung rührt von O. Wallach und E. Conrady her und beschäftigt sich mit dem Rotationsvermögen einiger Terpene und Terpenderivate (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 141). Die Untersuchung über das Drehungsvermögen derselben bezweckte, unsere Kenntnis von denjenigen isomeren Substanzen zu erweitern, welche gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen; weiter aber auch darüber Aufschluß zu geben, in welchem Sinne die Drehung sich ändert, wenn an Stelle gewisser Elemente und Radikale andere substituiert werden; endlich zu ermitteln, welche Verhältnisse eintreten, wenn man aktive Substanzen verschiedenen Charakters (z. B. + Base und — Säure) miteinander verbindet.

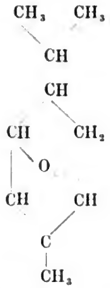
Eine umfängliche Tabelle gibt über die gefundenen Werte Auskunft; das spezifische Drehungsvermögen für den Strahl D wurde nach der Formel $\alpha_D = \frac{100 . \alpha}{l\,d\,p}$

berechnet, worin $\alpha$ den mittleren Wert der Ablesungen für den Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitssäule (2 dm), d das spezifische Gewicht der Lösung und p den Prozentgehalt derselben bezeichnet. Die Tabelle folgt umstehend. Für Limonen sind nur Näherungswerte gegeben, weil das Material nicht ganz rein war; die Limonenderivate dagegen waren rein. Es zeigt sich, das die + und — Derivate des Limonens völlig gleiche Rotationsstärke besitzen. Eine Umkehr der Drehung findet bei ihnen statt (1) bei der Salzbildung aus den basischen Verbindungen oder der Abscheidung der Basen aus ihren Salzen; (2) beim Uebergang der Nitrosochloride in Karvoxime; (3) bei Bildung der β-Nitrolpiperidinbase aus den Nitrosochloriden. Von Interesse sind die weinsauren Verbindungen (Tartrate). Verbinden sich nämlich gleichdrehende Säure und Base (+ mit +, — mit —), so ist die Veränderung der Drehungsrichtung der Base ebenso groß, als hätte sich dieselbe mit einer inaktiven Säure verbunden. Der Umschlag bei der Salzbildung zwischen + Base und — Säure ist etwas größer. Es entsprechen sich das Rechtstartrat des Linkslimonens und des Linkstartrat des Rechtslimonens. Aus dem + und dem — Nitrosochlorid entstehen gleichzeitig je eine + und — Base, welche nebeneinander bestehen ohne sich zu einer inaktiven Verbindung zu vereinigen. Die Abkömmlinge des Sylvestrens bewahren ihre positive Aktivität auch in Fällen, wo bei den isomeren Limonenverbindungen eine starke Umkehr der Drehungsrichtung erfolgt. Die Tetrabromide von Limonen und Sylvestren besitzen dieselbe Ablenkungskraft für den polarisierten Lichtstrahl. Die Rotationsstärke der Dichlorhydrate von Sylvestren und Sesquiterpen fällt mit der der entsprechenden Bromhydrate fast zusammen. Monochlor- und -Bromhydrate aus Rechtspinen sind inaktiv, aus Linkspinen linksdrehend. Ein inaktives Gemisch beider Pinen nimmt bei der Behandlung mit trockenem HCl Linksdrehung an. Zahlen hierfür sind in der Tabelle nicht aufgeführt.

Die dreizehnte Abhandlung bezieht sich auf eine dem Kampher isomere Verbindung, das Pinol, und rührt von O. Wallach und A. Otto her (Liebigs Annalen 253, 1889, S. 249).

Bei der übrigens so glattverlaufenden Darstellung des Pinennitrosochlorids ist die verhältnismäßig schlechte Ausbeute auffallend. 100 g Terpentinöl geben nie über 20 bis 30 g Nitrosochlorid. Es war zu vermuten, daß sich noch eine bisher unbekannte Nebenreaktion abspielt, weshalb die öligen Nebenprodukte der Nitrosochloriddarstellung aufgesammelt und einer Untersuchung unterzogen wurden. Beim Destillieren derselben mit Wasserdampf gingen namentlich zwischen 180 und 190° größere Mengen einer Substanz über, welche deshalb aus Pinen entstanden sein mußte, weil man sie auch erhielt, wenn man das zur Nitrosochloriddarstellung nötige Anylnitrit z. B. durch Aethylnitrit ersetzte. Wurde die Fraktion von 182 bis 188° mit dem doppelten Volumen Eisessig verdünnt und dann tropfenweise mit Brom versetzt, hierauf aber die Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen, so schied sich ein prachtvoll krystallisierendes Dibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ aus. Die Krystalle waren rhombisch, schmolzen bei 94° und gingen unter 11 mm Druck bei 143 bis 144° über. Auch mit Wasserdampf waren sie ziemlich flüchtig, im Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Chloroform und Essigäther dagegen leicht löslich. Die Flüssigkeit, aus welcher das Dibromid abgeschieden war, enthielt vorzugsweise Cymol. Wurde das Dibromid mit alkoholischer Kalilauge lange Zeit am stehenden Kühler gekocht und dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert, so ging ein Oel über, welches durch Zugabe von Kochsalz und Aether aus dem wässerigen Destillate abgeschieden wurde. Nach dem Trocknen wurde es der fraktionierten Destillation unterworfen und ergab hauptsächlich zwei Anteile: einen von 183 bis 184°, welcher das mit Kampher isomere Pinol $C_{10}H_{16}O$ enthielt, und einen zweiten bei 210°. Das Pinol riecht nach Cineol, besitzt $D = 0{,}953$ bei 20 und $n_D = 1{,}46949$ bei 20°. Mit Brom bildet es ein Dibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$; ebenso vereinigt es sich leicht mit Chlorwasserstoff wie mit Nitrosylchlorid. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium oder mit Salpetersäure entsteht Terebinsäure. Hieraus erklärt sich die Bildung dieser Säure aus Pinen: das Pinen wird zuerst zum kleinen Teile in Pinol übergeführt, welches dann kleine Mengen Terebinsäure liefert. Das Pinol besitzt wahrscheinlich eine Aethylenbindung und ein mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpftes Sauerstoffatom, so daß man ihn vielleicht die Formel

| Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate | Formeln | d | p | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rechts-Limonen | $C_{10}H_{16}$ | 1,353 | 14,38 | + 41,57° | + 106,8° |
| Links-Limonen | $C_{10}H_{16}$ | 1,353 | 14,3 | — 40,47° | — 105,0° |
| Rechts-Limonentetrabromid | $C_{10}H_{16}Br_4$ | 1,555 | 14,24 | + 32,45° | + 73,27° |
| Links-Limonentetrabromid | $C_{10}H_{16}Br_4$ | 1,5525 | 12,85 | — 29,306° | — 73,45° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOCl$ | 1,441 | 13,30 | + 120,12° | + 313,4° |
| Links-Limonen — α — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOCl$ | 1,496 | 0,993 | — 9,352° | — 314,8° |
| Rechts-Limonen — β — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOCl$ | 1,476 | 5,339 | + 37,87° | + 240,3° |
| Links-Limonen — β — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOCl$ | 1,495 | 0,998 | — 7,227° | — 242,2° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolpiperidin | $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$ | 1,475 | 3,146 | + 6,2875° | + 67,75° |
| Links-Limonen — α — Nitrolpiperidin | $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$ | 1,475 | 3,113 | — 6,208° | — 67,6° |
| Rechts Limonen — β — Nitrolpiperidin aus α — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$ | 1,478 | 3,107 | — 5,554° | — 60,48° |
| Dasselbe aus β — Nitrosochlorid | $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$ | 1,478 | 2,1104 | — 3,766° | — 60,37° |
| Links-Limonen — β — Nitrolpiperidin | $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$ | 1,476 | 3,051 | + 5,42° | + 60,18° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolbenzylamin | $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7$ | 1,459 | 7,027 | + 33,59° | + 163,8° |
| Links-Limonen — β — Nitrolbenzylamin | $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7$ | 1,46 | 6,829 | — 32,62° | — 163,6° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolbenzylaminchlorhydrat | | 0,906 | 3,975 | — 5,925° | — 82,26° |
| Links-Limonen — α — Nitrolbenzylaminchlorhydrat | | 0,899 | 3,274 | + 4,89° | + 83,06° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolbenzylaminnitrat | | 0,9 | 1,034 | — 1,517° | — 81,5° |
| Links-Limonen — α — Nitrolbenzylaminnitrat | | 0,898 | 1,019 | + 1,483° | + 81,0° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolbenzylamin — Rechtstartrat | | 0,9 | 1,133 | — 1,018° | — 49,93° |
| Links-Limonen — α — Nitrolbenzylamin — Rechtstartrat | | 0,902 | 1,378 | + 1,73° | + 69,6° |
| Rechts-Limonen — α — Nitrolbenzylamin — Linkstartrat | | 0,899 | 0,968 | — 1,217° | — 69,9° |
| Links-Limonen — α — Nitrolbenzylamin — Linkstartart | | 0,901 | 1,119 | + 1,029° | + 51,0° |
| Karvoxim aus Rechts-Limonen | $C_{10}H_{14}NOH$ | — | — | — | — 39,34° |
| Karvoxim aus Links-Limonen | $C_{10}H_{14}NOH$ | — | — | — | + 39,71° |
| Benzoylkarvoxim aus Rechtskarvoxim | $C_{10}H_{14}NOCOC_6H_5$ | 1,4545 | 5,765 | + 4,44° | + 26,47° |
| Benzoylkarvoxim aus Linkskarvoxim | $C_{10}H_{14}NOCOC_6H_5$ | 1,4455 | 5,716 | — 4,458° | — 26,97° |
| Sylvestren | $C_{10}H_{16}$ | 1,351 | 14,316 | + 25,654° | + 66,32° |
| Sylvestrendichlorhydrat | $C_{10}H_{16}$, 2 HCl | 1,4235 | 14,2 | + 7,677° | + 18,99° |
| Sylvestrendibromhydrat | $C_{10}H_{16}$, 2 HBr | 1,499 | 4,359 | + 2,34° | + 17,89° |
| Sylvestrentetrabromid | $C_{10}H_{16}Br_4$ | 1,517 | 4,338 | + 9,704° | + 73,14° |
| Sylvestrennitrolbenzylamin | $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7$ | 1,495 | 1,908 | + 10,59° | + 185,6° |
| Sylvestrennitrolbenzylaminchlorhydrat | | 0,904 | 1,571 | + 2,25° | — 79,2° |
| Sesquiterpen | $C_{15}H_{24}$ | 1,385 | 13,05 | — 35,63° | — 98,56° |
| Sesquiterpendichlorhydrat | $C_{15}H_{24}$, 2 HCl | 1,46 | 7,212 | — 7,754° | — 36,82° |
| Sesquiterpendibromhydrat | $C_{15}H_{24}$, 2 HBr | 1,49 | 7,227 | — 7,779° | — 36,13° |
| Sesquiterpendijodhydrat | $C_{15}H_{24}$ 2 HJ | 1,507 | 5,568 | — 8,054° | — 48,0° |




geben kann*). Aus dem Pinol wurde das Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, ein krystallinischer Körper mit dem Schmelzpunkt 103°, und mit Hilfe des letzteren eine Reihe von Nitrolaminen hergestellt, unter welchen besonders das Pinolnitrol-β-Naphtylamin $C_{10}H_{16}ONONHC_{10}H_7 = C_{20}H_{24}N_2O_2$ interessant ist, insofern wir in demselben die erste mit dem Chinin isomere, auf synthetischem Wege erhaltene Verbindung besitzen**). Dieser feste Körper ist in Wasser absolut unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 194 bis 195° und liefert für sich wie in seinen Salzen fluoreszierende Auflösungen. — Die bei 210° sich ergebende Fraktion (siehe oben) wurde unter 14 mm Druck destilliert, ging bei 110 bis 120° über und lieferte ein Destillat, welches in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei erstarrte. Die gereinigten Krystalle besaßen die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$ und waren also Pinolglykoläthyläther. Ihre Bildung erklärt sich aus der Gleichung: $C_{10}H_{16}OBr_2 + 2\,C_2H_5OH = 2\,HBr + C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$. Sie sind fast geruchlos, in Alkohol sehr leicht löslich und schmelzen bei 52 bis 53°.

Während des Druckes dieses Werkes ist noch eine vierzehnte Abhandlung von O. Wallach erschienen (Liebigs Annalen 258, 1890, S. 319), über deren Inhalt in aller Kürze folgendes zu berichten ist. Wallach knüpft an die von ihm gefundene Thatsache an, daß Cineol sich durch Oxydation in Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$ verwandeln läßt. Er macht dann Mitteilungen darüber, daß Cineolsäure durch Entwässerung in ein Anhydrid und dieses durch trockene Destillation in eine Verbindung $C_8H_{14}O$ umgewandelt werden kann, welche zum Metaxylol in naher chemischer Beziehung steht. Hieraus werden Anhaltspunkte für die Konstitution des Cineols gewonnen.

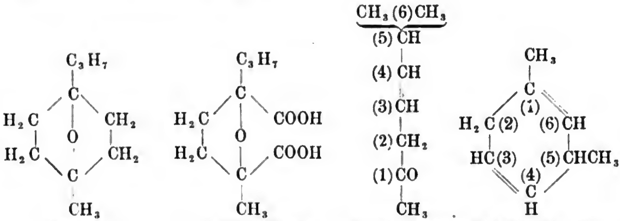
Die Cineolsäure $C_8H_{14}O(COOH)_2$ ist eine zweibasische Säure, welche bei 196 bis 197° schmilzt und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das Cine-

---

*) H. E. Armstrong will durch Oxydation von Terpentin (Harz) bei Gegenwart von Feuchtigkeit, Sonnenlicht und Luft eine krystallinische Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten haben, welche schon 1851 von Sobrero beobachtet worden ist. Er nennt diese Substanz Sobrerol und ist der Ansicht, daß sie als $C_{10}H_{16} + H_2O_2$ aufgefaßt werden muß. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich daraus der Körper $C_{10}H_{16}O$ ab, welcher identisch mit Pinol sein soll, aber von Armstrong sehr überflüssiger Weise auf den Namen Sobreron umgetauft wird. Das Pinol soll sich unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen einiger ätherischer Oele finden (Chemik. Ztg. 14, 1890, S. 838).

**) Zu bemerken ist, daß Ch. A. Kohn (Chemisches Centralblatt 61, 1, 1890, S. 274) für sein im Jahre 1886 dargestelltes Hydroxytetrahydroäthylenchinolin die Eigenschaft, das erste synthetisch dargestellte isomere Chinin zu sein, in Anspruch nimmt. Diese Verbindung enthält den Chinolinring und soll sonach dem Chinin näher stehen, als die Wallachsche Verbindung.

olsäureanhydrid $C_8H_{14}O(CO)_2O = C_{10}H_{14}O_4$ übergeht. Letzteres schmilzt bei 77 bis 78°. Wird Cineolsäure der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich nach der Gleichung $C_{10}H_{16}O_5 = CO_2 + C_9H_{16}O_3$. Die letzte Verbindung ist eine einbasische Säure. Bei der trockenen Destillation des Cineolsäureanhydrids spielt sich dagegen folgende Reaktion ab: $C_{10}H_{14}O_4 = CO + CO_2 + C_8H_{14}O$. Die Verbindung $C_8H_{14}O$ ist eine bei 173 bis 174° siedende, angenehm und durchdringend riechende Flüssigkeit mit $D = 0{,}853$ bei 20°, welche beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen sich in Wasser und Metadihydroxylol $C_8H_{12}$ spaltet: $C_8H_{14}O = H_2O + C_8H_{12}$. Freilich entsteht nebenbei noch ein anderer bei 280 bis 285° siedender Kohlenwasserstoff, welcher wohl als Polymeres eines Hydroxylols aufgefaßt werden kann. Das Metadihydroxylol siedet bei 132 bis 134° und besitzt $D = 0{,}8275$ bei 20°; es wurde namentlich mit Hilfe seiner Nitroverbindungen identifiziert. Für die Konstitution der in Frage stehenden Verbindungen ergeben sich folgende Formelbilder:



(1) Cineol. (2) Cineolsäure. (3) Verbindung $C_8H_{14}O$. (4) Metadihydroxylol.

Der zweite Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit dem von Woy angeblich im Massoyrindenöl entdeckten neuen Terpen und dem ebenfalls darin auftretenden Massoyen und weist nach, daß ersteres Pinen, letzteres Limonen ist. Bei dieser Gelegenheit macht Wallach davon Mitteilung, daß es ihm gelungen ist, ein außerordentlich schön krystallisierendes Terpentetrachlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$ herzustellen, welches bei 105° schmilzt. — Der letzte Abschnitt der Wallachschen Arbeit gibt endlich den Weg zur Darstellung von chemisch reinem inaktivem Pinen an.

Es wird Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ mit Anilin in schon früher angeführter Weise umgesetzt (vergl. Liebigs Annalen 252, S. 132), jedoch das Reaktionsprodukt nicht mit Mineralsäure neutralisiert, sondern direkt im Dampfstrom destilliert. Da die Reaktion nach der Gleichung $C_{10}H_{16}NOCl + C_6H_5NH_2 = H_2O + HCl + C_6H_5N_2C_6H_4NH_2$ (Amidoazobenzol) $+ C_{10}H_{16}$ sich abspielte, ferner Alkohol und Anilin im Ueberschuß vorhanden waren, so geht Anilin, Alkohol und Pinen über; dieses Destillat wird in der Kälte mit Wasser und überschüssiger Essigsäure ausgeschüttelt, worauf Anilin in die wässerige Schicht eingeht, während man den Kohlenwasserstoff abheben und dann durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation, wie durch Rektifikation weiter reinigen kann.

Das reine Pinen siedet bei 155 bis 156°, besitzt $D = 0{,}858$ bei 20 und 0,854 bei 25° und ist inaktiv. Sein Brechungsexponent $n_D$ ist 1,46553 bei 21°. Da es auch durch Halogenwasserstoffsäuren nicht aktiv wird, so muß das bisher für „inaktives Pinen" angesehene Präparat ein Gemisch aus Rechts- und Linkspinen gewesen sein.

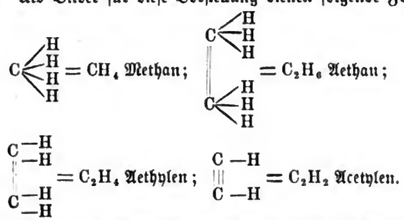
Wird Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ mit einer Auflösung von Jodwasserstoff in Eisessig gekocht, oder in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reduziert, so entsteht eine Base $C_{10}H_{15}NH_2$ welche bei 207 bis 208° siedet und eine ölige nach Borneol riechende Flüssigkeit bildet. Sie bildet ein gut krystallisierendes luftbeständiges Sulfat.

### c) Nähere Bestandteile der flüchtigen Oele.

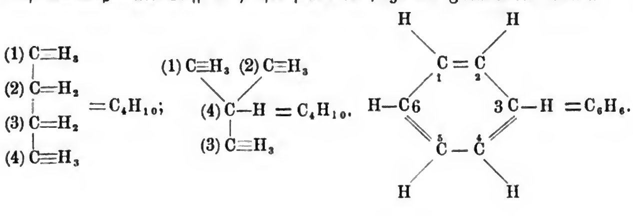
Die ätherischen Oele sind entweder **einheitliche chemische Verbindungen**, was ziemlich selten ist, oder **Gemische verschiedener Körper**, was die Regel bildet. In letzterem Falle kann man wieder zwischen solchen Gemischen unterscheiden, die aus Stoffen gleicher Gattung (z. B. nur Kohlenwasserstoffen) oder solchen verschiedener Gattung (z. B. Terpenen und Kampherarten) bestehen. Die einzelnen **Verbindungsklassen**, welche in Frage kommen, sind: Kohlenwasserstoffe, insbesondere Terpene; Alkohole; Phenole; Aldehyde; Säuren; Ester; Nitrile; Sulfide; Isorhodanverbindungen u. s. w. Nach diesen Klassen soll hier eine kurze **Besprechung der wichtigsten Einzelverbindungen** gegeben werden, um so dieses Kapitel zu einer, wenn auch knappen, so doch für das Verständnis der in der dritten Abteilung erbrachten Angaben über die chemische Beschaffenheit der flüchtigen Oele genügender „**Chemie der ätherischen Oele**“ auszugestalten.

Unter **Kohlenwasserstoffen** versteht man Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff. Ihre Anzahl ist eine außerordentlich große, was durch die Eigentümlichkeit des Kohlenstoffes ermöglicht wird, sich zu sehr verschiedenwertigen Gruppen zusammenzulagern.

Der Kohlenstoff selbst ist vierwertig, d. h. ein Atom Kohlenstoff bildet mit 4 Wasserstoffatomen eine gesättigte Verbindung, nämlich $CH_4$ Methan. Treten 2 Kohlenstoffatome zusammen, so bilden sie eine Gruppe $C_2$, welche mit 6, 4 oder 2 Atomen Wasserstoff Verbindungen eingeht, nämlich $C_2H_6$ Aethan, $C_2H_4$ Aethylen, $C_2H_2$ Acetylen. Man sucht sich diese Thatsache dadurch zu erklären, daß man einfache, doppelte oder dreifache Bindung der beiden Kohlenstoffatome annimmt, d. h. man glaubt z. B. für $C_2H_4$, daß von den 4 Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms je 2 zur Bindung des zweiten Kohlenstoffatoms benutzt werden, so daß also an jedem Kohlenstoffatom nur noch 2, im ganzen also 4 durch Wasserstoff zu sättigende Wertigkeiten übrig bleiben. Als Bilder für diese Vorstellung dienen folgende Formeln:




Es ist einleuchtend, daß die Möglichkeit, verschiedenwertige Kohlenstoffgruppen zu bilden, sich mit der Zahl der Kohlenstoffatome vermehrt; ja die Sache kompliziert sich noch dadurch, daß man die Kohlenstoffatome durchaus nicht immer in offener Kette, sondern oft auch in anderer Weise z. B. ringförmig aneinander gelagert sich vorstellen muß. Als Beispiele hierfür sollen die folgenden Formelbilder dienen:



Die erste Verbindung $C_4H_{10}$ zeigt eine offene Kette der Kohlenstoffatome, in welcher die Atome (1) und (4) endständig, (2) und (3) mittelständig genannt werden; die Verbindung heißt normales Butan. Auch die zweite Formel gehört einem Butan $C_4H_{10}$ an, aber nicht dem normalen; auch hier ist die Kette offen, aber wir haben drei endständige Kohlenstoffatome (1 bis 3) und nur ein mittelständiges (4). Die beiden Butane, welche durch die ersten zwei Formeln dargestellt sind, haben verschiedene Eigenschaften, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung und Formel; sie sind isomer. Durch die Möglichkeit der Isomerie wird die Zahl der Kohlenwasserstoffe weiter vermehrt. Die dritte Verbindung endlich, das Benzol $C_6H_6$, zeigt ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome bei abwechselnd einfacher und doppelter Bindung; hier gibt es keine endständigen Kohlenstoffatome. Die Gruppe $(C_6)^{VI}$ in dieser ringförmigen Anordnung bezeichnet man als Benzolring oder Benzolkern, und Kohlenwasserstoffe, welche den Benzolring oder ähnliche Kohlenstoffgruppen enthalten, werden aromatische Kohlenwasserstoffe genannt. Die meisten Kohlenwasserstoffe ätherischer Oele gehören zu dem letzteren.

In den ätherischen Oelen finden sich die folgenden Kohlenwasserstoffe: Heptan $C_7H_{16}$; Hexadekan $C_{16}H_{34}$; Cymol $C_{10}H_{14}$; Terpene $C_{10}H_{16}$ (Pinen, Limonen, Dipenten, Terpinen, Phellandren, Sylvestren); Sesquiterpen $C_{15}.H_{24}$; Diterpen $C_{20}H_{32}$; Polyterpene $(C_5H_8)_{4+x}$.

Im einzelnen ist darüber folgendes zu sagen.

Heptan $C_7H_{16}$. Findet sich im Harze der Fichte Pinus Sabiniana Douglas und wird daraus durch Destillation gewonnen; Handelsname: Abieten (auch Erasin, Aurantin, Theolin); vergl. 3. Abt. Nr. 8 f. Fast farblose bewegliche Flüssigkeit von orangenähnlichem Geruch, bei 101° siedend (im reinen Zustande bei 98,4°). D = 0,7 bei 0°.

Hexadekan $C_{16}H_{34}$. Fester Körper, bei 21° schmelzend, bei 278° siedend; bildet perlmutterglänzende Blättchen. Wahrscheinlich ein Bestandteil des Rosenöles und zwar des Stearopteus, welches im ungereinigten Zustande bei 32,5° schmilzt und bei 272° siedet (Rosenöl Nr. 126).

Styrolen $C_6H_5C_2H_3 = C_8H_8$ (Phenyläthylen oder Aethenylbenzol). Im Storaxöl (Nr. 118). Aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. D = 0,925 bei 0°. Siedepunkt 144,5°.

Cymol $C_{10}H_{14}$, ein aromatischer Kohlenwasserstoff und zwar Methylpropylbenzol $C_6H_4CH_3C_3H_7$. Findet sich unter anderem im Römischkümmelöl (104), Wasserschierlingöl (94), Thymianöl (137), Ajowanöl (103), Saturejaöl (156), Quendelöl (139), Eukalyptusöl (124), selbst im alten Terpentinöl (8). Stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 175° siedet und D = 0,791 bei 0° besitzt. Charakteristisches Absorptionsspektrum.

Terpene. Alle Terpene besitzen die Formel $C_{10}H_{16}$ und sind aromatische Kohlenwasserstoffe, welche in Beziehung zum Cymol stehen. Da alles Wesentliche über sie bereits in dem Bericht über die Wallachschen Arbeiten gesagt ist, so ist hier nur eine kurze Zusammenfassung nötig. Auch ist eine vollständige Aufzählung derjenigen ätherischen Oele, in welchen ein bestimmtes Terpen vorkommt, unterblieben, da es nur wenige terpenfreie Oele gibt; wohl aber sind die Hauptrepräsentanten für jedes Terpen aufgeführt.

Außer den Abhandlungen von Wallach über Terpene vergleiche die folgenden Arbeiten: Berthelot (Comptes rendus 60, 1863, p. 496. 544) bringt Mitteilungen über Terebenten, Australen, Terekamphen, Austrakamphen, inaktives Kamphen, Tereben und Polyterebene. Das Tereben gilt ihm als Ausgangspunkt für zwei Reihen von Verbindungen: Kamphol- und Terpilreihe (siehe S. 90). — J. H. Gladstone (Jahresbericht für 1863, S. 545, — für 1872, S. 813) gibt Tabellen über Dichte, Brechungsindex und Drehungsvermögen einer großen Reihe von flüchtigen Oelen und von Kohlenwasserstoffen. Letztere teilt er ein in die Gruppe $C_{10}H_{16}$ mit $D < 0,9$ und dem Siedepunkt 160 bis 176°; in die Gruppe der Kohlenwasserstoffe aus Nelken-, Rosenholz-, Kubeben-, Kalmus-, Kaskarill- und Patschuliöl mit $D => 0,9$ und dem Siedepunkt 249 bis 260°, sowie der Formel

$C_{15}H_{24}$; in die Gruppe des Kolophens $C_{20}H_{32}$ mit $D = 0{,}939$ und dem Siedepunkt 315°. Er gibt ferner für die Glieder der drei Gruppen Dampfdichte, Konsistenz, Refraktionsindex, Dispersion, Verhalten gegen Lösungsmittel und chemische Reagentien und dergl. mehr an. — J. Riban (Ann. Chim. Phys. V. sér. 6, 1875, p. 5, 215, 353, 473) verbreitet sich in sehr ausführlicher Weise über die Terpene und ihre Isomere. Nach einer historischen Einleitung kommen Terebenten und seine Polymere sowie Tetraterebenten, dann Isoterebenten, Tereben, aktives und inaktives Kamphen zur Sprache. Die Umwandlung von Kampher in Kamphen und umgekehrt wird abgehandelt, endlich auf Grund der vorangehenden Untersuchungen ein Vergleich zwischen den Terpenen und Terpenchlorhydraten angestellt, sowie eine Klassifikation der Terpene gegeben. In der letzteren werden Terpilen, Isoterebenten, Terebenten, Kamphen und Tereben unterschieden. Beachtlich sind auch die Angaben über Erkennung der Art des Chlorhydrats. — H. E. Armstrong und W. A. Tilden (Berl. Ber. 12, 1879, S. 1752, 1759) studierten die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Terpene und erhielten hierbei Cymol und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. W. A. Tilden (Chem. News. 39, 1879, p. 256) machte weiter Mitteilungen über die Bildung von Mono- und Dichlorhydraten der Terpene, sowie von Terpinol. — Ein Hydrokamphen $C_{10}H_{18}$ beschreiben sowohl J. Kachler und F. V. Spitzer (Chem. Centralbl. (3) 11, 1880, S. 629) wie J. de Montgolfier (Ann. Chim. Phys. (5) 19, 1880, p. 145). — Die flüssigen Chlorhydrate des Pinens (Terebentens) studierte P. Barbier (Compt. rend. 96, 1883, p. 1066), während G. Bouchardat und J. Lafont zahlreiche Arbeiten über die Einwirkung von Säuren auf Terpene veröffentlichten (Ann. Chim. Phys. (6) 9, 1886, p. 507. — Bull. Soc. Chim. N. S. 48, 1887, p. 777, 781. — 49, 1888, p. 17, 323). Sie erhielten dabei Körper wie Terpilen, Diterpilen, Terpilenol, Kamphenol u. s. w., ja gelangten zu einer Synthese von Borneol. Auch studierten sie noch insbesondere das aktive Kamphen und Aethylborneol (Compt. rend. 104, 1887, p. 693). Leider enthalten ihre Arbeiten vielerlei Unrichtigkeiten. — J. H. Gladstone (Chem. News. 54, 1886, p. 323) hat auch neuerdings wieder umfängliche optische Studien über Bestandteile ätherischer Oele veröffentlicht. — F. Flawitzki (Berl. Ber. 20, 1887, S. 1956) beschreibt ein Rechtsterpen und Rechtsisoterpen, mit welchem Körper sich auch P. Barbier und J. Hilt beschäftigten (Compt. rend. 108, 1889, p. 519). Sehr umfängliche Untersuchungen von Terpenen und deren Abkömmlingen, namentlich in optischer Beziehung, rühren endlich von J. W. Brühl her (Berl. Ber. 21, 1888, S. 145, 457).

Pinen $C_{10}H_{16}$. Wesentlicher Bestandteil im Terpentin-, Fichtennadel-, Wachholder-, Salbei-, Rosmarin-, Eukalyptus-, Muskatblütöl u. s. w. Kommt als Linkspinen oder Terebenten, als Rechtspinen oder Australen und als inaktives Pinen vor, also in drei optisch isomeren Verbindungen. Das Pinen ist eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 155 bis 156° und der Dichte 0,8707 bei 0°, bezüglich 0,858 bei 20°. Es wird durch Hitze und Säuren in andere Terpene verwandelt. Von seinen Derivaten sind zu nennen: flüssiges Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$; flüssiges Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$; festes Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ (der sog. künstliche Kampher), welches bei 125° schmilzt und bei 208° siedet; festes Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ vom Schmelzpunkt 103°, welches mit alkoholischer Lauge in $C_{10}H_{14}NOH$ (Pinoxim) vom Schmelzpunkt 129° verwandelt wird; festes Nitrosobromid $C_{10}H_{16}NOBr$ vom Schmelzpunkt 91 bis 92°. Ueber die Größe der Drehung durch Pinen siehe unter Terpentinöl. — Das Linkspinen kommt z. B. im französischen Terpentinöl, Anis- und Thymianöl, das Rechtspinen im amerikanischen und russischen Terpentinöl, Wermut- und Grünminzöl vor.

Kamphen $C_{10}H_{16}$. Scheint im Myrten- und Rosmarinöl aufzutreten, ist jedoch hauptsächlich ein Umwandlungsprodukt andrer Terpene und Terpenderivate. Festes paraffinartiges Terpen, bei 48 bis 49° schmelzend, bei 160 bis 161° destillierend. In Alkohol schwer löslich und aus dieser Lösung in Krystallen zu erhalten. Liefert ein Monobromkamphen $C_{10}H_{15}Br$, welches eine ölige Flüssigkeit ist und bei 230 bis 240° siedet. Mit Salzsäure entsteht Bornylchlorid $C_{10}H_{16}HCl$, welches eine

kampherartige bei 157° schmelzende Masse bildet, die leicht zersetzlich ist und unter Umständen bei der Zersetzung Borneol liefert. Das Kamphen riecht eigentümlich terpentin- und kampherartig; es existiert in drei optisch verschiedenen Modifikationen, als Tere- oder Linkskamphen, Austra- oder Rechtskamphen und als inaktives Kamphen.

Limonen $C_{10}H_{16}$. Hauptbestandteil in den flüchtigen Oelen der Aurantiaceen (Citronen-, Pomeranzenschalen-, Bergamottöl u. s. w.), ferner enthalten im Kümmel-, Dill-, Muskatnuß-, Fichtennadel-, Erigeronöl u. s. w. Identisch mit Citren, Bergamen, Hesperiden, Karven u. s. w. Flüssiges Terpen von limonenartigem Geruch hat $D = 0{,}846$ bei 20°; siedet bei 175 bis 176° und bildet mit großer Leichtigkeit ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, welches bei 104 bis 105° schmilzt und rhombisch hemiëdrisch krystallisiert. Liefert auch ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$, welches fest ist und bei 49 bis 50° schmilzt. Auch ein bei 64° schmelzendes Dibromhydrat und ein bei 78° schmelzendes Dijodhydrat sind aus Limonen zu erhalten: alle drei Dihalogenwasserstoffderivate gehören aber zum Dipenten. Konzentrierte Schwefelsäure verharzt das Limonen fast vollständig. Zum Limonen gehört ein Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, welches bei 103° schmilzt und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Karvoxim $C_{10}H_{14}NOH$ vom Schmelzpunkt 72° übergeht. Auch Karvol $C_{10}H_{14}O$ läßt sich aus Limonennitrosochlorid gewinnen. Das Limonen gibt ein Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welches flüssig ist, $D = 0{,}98$ besitzt und im Vakuum bei 90° siedet. — Das Limonen existiert in zwei optisch verschiedenen Modifikationen: als Linkslimonen und Rechtslimonen. Auch die Tetrabromide aus beiden Modifikationen sind optisch isomer. Ueber das weitere Verhalten der Derivate in optischer Beziehung siehe S. 117. Mischungen aus gleichen Teilen Rechts- und Linkslimonen liefern Dipenten.

Dipenten $C_{10}H_{16}$. Ist im Kampheröl und, wie es scheint, Kaskarillöl enthalten, findet sich auch in allen flüchtigen Oelen, welche eine stärkere Erhitzung erlitten haben und ist überhaupt ein Umwandlungsprodukt anderer Terpene, wie es sich auch aus Cineol, Kajeputöl, Kautschuk, Terpin, Terpineol u. s. w. darstellen läßt. Identisch mit Kajeputan, Cinen, Isoterebenten, Kautschin, Diisopren, Terpilen, wohl auch mit Divalerylen. Angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit mit $D = 0{,}8538$ bei 16° und dem Siedepunkt 180 bis 182°. Liefert ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Wird durch konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Cymol $C_{10}H_{14}$ zersetzt. Das Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$ schmilzt bei 50°, ist im Wasser unlöslich, im Alkohol löslich, wird durch kochenden Alkohol zersetzt. Das Dibromhydrat $C_{10}H_{16}2HBr$ schmilzt bei 64, das Dijodhydrat $C_{10}H_{16}2HJ$ bei 78°. Schwer zu erhalten ist das Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welches bei 90 bis 92° siedet und sich mit $N_2O_4$ verbindet. Dipenten existiert in zwei Modifikationen, welche beide wie alle ihre Derivate inaktiv sind. Beim Erhitzen mit alkoholischer Säure entsteht aus Dipenten das Terpinen.

Sylvestren $C_{10}H_{16}$. Im schwedischen und russischen Terpentinöl. Flüssiges Terpen, welches nach Bergamottöl riecht und bei 175 bis 178° siedet. $D = 0{,}865$ bei 20°. Liefert ein bei 72° schmelzendes Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$, welches in ätherischer Lösung rechtsdrehend ist. Das Dibromhydrat schmilzt ebenfalls bei 72° und gleicht der vorigen Verbindung; das Dijodhydrat schmilzt dagegen bei 66 bis 67° Das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ bildet monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136°. Endlich existiert ein Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, welches bei 106 bis 107° schmilzt. Sylvestren und seine Verbindungen sind rechtsdrehend.

Terpinolen $C_{10}H_{16}$ ist nur ein Zersetzungsprodukt und in ätherischen Oelen noch nicht nachgewiesen; entsteht beim Behandeln von Terpinhydrat, Terpineol oder Cineol mit Schwefel- oder Phosphorsäure. Festes Terpen mit dem Schmelzpunkt 112 bis 116° und dem Siedepunkt 185 bis 190°. Festes bei 112 bis 113° schmelzendes Tetrabromid. Durch HCl oder HBr entstehen Dipentenderivate. Sehr unbeständiges Terpen.

Terpinen $C_{10}H_{16}$. Kommt im Kardamomenöl vor. Entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpinhydrat, beim Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure u. s. w. Flüssiges Terpen von citronenähnlichem Geruche, siedet bei 179 bis 182°, besitzt D = 0,855 und ist, obschon es leicht verharzt, sehr beständig. Bildet ein festes Nitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welches bei 155° schmilzt. Liefert Halogenwasserstoffadditionsprodukte, die flüssig sind; das Dichlorhydrat erstarrt jedoch in der Kälte. Ein Nitrosochlorid des Terpinens war bisher nicht zu erhalten.

Phellandren $C_{10}H_{16}$. Im Bitter- und Wasserfenchelöl; noch nicht rein dargestellt. Flüssiges, bei etwa 170° siedendes Terpen, welches ein bei 94° schmelzendes Nitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ liefert. Sehr unbeständiges Terpen, welches durch Eisessig in Dipenten, durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen verwandelt wird. Das Phellandren aus den oben genannten Oelen und aus Elemiöl ist rechtsdrehend, das aus australischem Eukalyptusöl linksdrehend; die Nitrite zeigen das entgegengesetzte Drehungsvermögen, wie das Phellandren.

Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$. Kommen vor im Kubeben-, Rosenholz-, Patschuli-, Nelken-, Vetiver, Santelholz-, Kaskarill-, Kalmus-, Cedernholz-, Galbanum-, Radi-, Sadebaumöl u. s. w. Flüssigkeit, bei 274 bis 275° siedend, mit D = 0,921 bei 16°, linksdrehend. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether. Besitzt ausgesprochene Neigung zur Verharzung. Liefert ein Dibromhydrat $C_{15}H_{24}2HBr$, welches weiße Nadeln bildet, die bei 124 bis 125° schmelzen; ein Dijodhydrat $C_{15}H_{24}2HJ$, ebenfalls in Nadeln krystallisierend und bei 105 bis 106° unter Zersetzung schmelzend; ein Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}2HCl$, fest, bei 117 bis 118° schmelzend. Lösungen von Sesquiterpen (namentlich oxydiertem) in viel Eisessig werden durch einige Tropfen Schwefelsäure grün, dann indigblau, beim Erwärmen rot gefärbt. — Geruch und Siedepunkt verschiedener Sesquiterpene sind nicht ganz gleich; so siedet das Sesquiterpen aus Conimaharz (von Icica heptaphylla) bei 264°, während obige Angaben für Sesquiterpen aus Kubeben-, Patschuli-, Radiöl u. s. w. gelten.

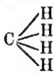
Diterpene $C_{20}H_{32}$. Im Kopaivabalsam (Kopaiven), aus Terpentinöl und Kolophonium, wie aus Kautschuk zu erhalten. Das aus Parakopaivabalsam erhaltene Diterpen ist eine dem Balsam ähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 252 bis 256°; das aus Marakaïbobalsam gewonnene siedet bei 250 bis 260°. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit liefert das Diterpen bei Rektifikation über Natrium eine tiefblaue Flüssigkeit von der Formel $3C_{20}H_{32}, H_2O$, ein Kopaivaölhydrat, welches bei 252 bis 260° siedet. — Läßt man Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd auf Terpentinöl einwirken oder unterwirft Kolophonium der trockenen Destillation, so geht Kolophen über, ein ölig klebriges Diterpen vom Siedepunkte 318 bis 320°, während Kautschuk oder Guttapercha bei trockener Destillation ein Diterpen, das Heveen ergeben, eine schwach riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit, die bei 315° siedet.

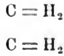
Polyterpene $(C_{10}H_{16})_{2+x}$ sind noch nicht näher untersucht. Sie finden sich vereinzelt in ätherischen Oelen und bilden den wesentlichen Bestand des Kautschuks. Bei der trockenen Destillation liefert Kautschuk Isopren $C_5H_8$, Dipenten $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{20}H_{32}$.

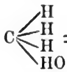
Nächst den Kohlenwasserstoffen sind die Alkohole und Phenole als Bestandteile ätherischer Oele zu nennen. Alkohole wie Phenole sind Hydroxyde.

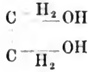
Die **Alkohole** leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab, indem sie entweder durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Kohlenwasserstoff mit Wasserrest oder

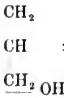
durch Sättigung der bei Aufhebung von Doppelbindungen im Kohlenwasserstoff frei werdenden Affinitäten mit Wasserrest entstanden sein können, z. B. $CH_4$ Methan $CH_3OH = CH_4O$ Methylalkohol; $C_2H_4$ Aethylen, $C_2H_4(OH)_2$ Aethylenalkohol oder Glykol. Man nennt $(CH_3)^{I}$ und $(C_2H_4)^{II}$ **Alkoholradikale** oder **Alkyle**. Es gibt jedoch auch Alkoholradikale, zu denen kein eigener Kohlenwasserstoff gehört. Hierüber mögen die folgenden Formeln ein Bild geben:

 $= CH_4$ Methan.

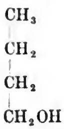
 $= C_2H_4$ Aethylen.

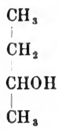
 $= CH_3OH$ Methylalkohol.

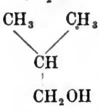
 $= C_2H_4(OH)_2$ Aethylenalkohol.

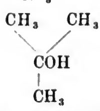
 $= C_3H_5OH$ Allylalkohol (ohne zugehörigen Kohlenwasserstoff).

Zu dem Allylalkohol würde entweder der Kohlenwasserstoff $C_3H_6$ oder (bei aufgehobener Doppelbindung) $C_3H_8$ gehören. Ersteres ist Propylen, letzteres Propan, zu denen die Alkohole $C_3H_6(OH)_2$ und $C_3H_7OH$ gerechnet werden. Man denkt sich diese Alkohole aus dem letzteren durch Wasserstoffaustritt aus $(C_3H_7)^{I}$ entstanden, nämlich so: $C_3H_7(OH)$ Propylalkohol; $C_3H_6(OH)_2$ Propylenalkohol; $C_3H_5(OH)_3$ Propenylalkohol oder Glycerin. Der zweite und dritte Alkohol sind **wasserstoffärmere Alkohole**. Auch Allylalkohol ist wasserstoffärmer, aber da im Radikal $C_3H^5$ zwei Wertigkeiten durch Doppelbindung verschwunden sind und also nicht die für $C_3H_5$ denkbar größte Sättigung mit Wasserstoff vorhanden ist, so nennt man diesen, wie den Propenylalkohol, gleichzeitig einen **ungesättigten Alkohol**. Natürlich wird es in gleicher Weise auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben können (z. B. die Terpene). Auch bei den Alkoholen sind zahlreiche Isomerien möglich, z. B.

 $= \{ C_4H_9OH$ Primärer normaler Butylalkohol.

 $= \{ C_4H_9OH$ Sekundärer normaler Butylalkohol.

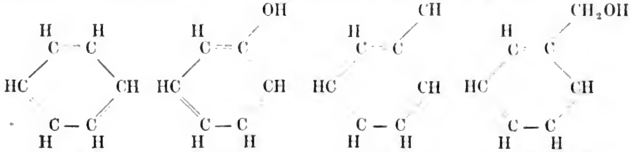
 $= \{ C_4H_9OH$ Primärer Isobutylalkohol.

 $= \{ C_4H_9OH$ Sekundärer Isobutylalkohol.

Ein primärer Alkohol enthält also stets die **Alkoholgruppe** oder das **Karbinol** $(CH_2OH)^{1}$. Die vier Alkohole des Butans unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, namentlich in der Art der Oxydationsprodukte, welche sie liefern.

Die **Phenole** sind äußerlich genommen den Alkoholen ganz analog zusammengesetzt, nur daß sie sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten. Aber sie zeigen ein wesentlich anderes chemisches Verhalten und sind daher auch als besondere Gruppe von organischen Verbindungen aufzufassen. So liefern z. B. Alkohole Verbindungen durch Vertretung ihres Hydroxylwasserstoffes nur durch Einwirkung von Natrium, Phenole dagegen schon mit Natronlauge (z. B. $C_2H_5ONa$ Natriumäthylat, $C_6H_5ONa$ Phenolnatrium); so geben Alkohole mit Säuren Ester, Phenole meist Verbindungen anderer Art; endlich werden Alkohole durch saure Oxydationsmittel leicht, Phenole nur sehr schwer angegriffen. — Der Alkoholcharakter des

Hydroxyds bleibt dagegen gewahrt, sobald an dem aromatischen Kern durch Substitution für Wasserstoff eine nicht aromatische Seitenkette eintritt, welche Karbinol enthält; wir bekommen dann die aromatischen Alkohole; z. B.



$= C_6H_6$ Benzol. $= C_6H_5OH$ Phenol. $= C_6H_5CH_3$ Toluol. $= C_6H_5CH_2OH$ Benzylalkohol.

Aromatische Alkohole entstehen unter Umständen auch durch Eintritt von (OH) für gelöste Doppelbindungen.

Es sind zunächst die folgenden Alkohole aufzuführen:

Methylalkohol $CH_3OH$, gewöhnlich Holzgeist genannt. In geringen Mengen im Heralleumöl aus unreifem Samen; häufiger in esterifizierter Form (Wintergrünöl). Wasserhelle, weingeistig riechende Flüssigkeit mit D = 0,8142 bei 0° und dem Siedepunkte 65,1°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Brennt angezündet mit schwachblauer Flamme.

Oktylalkohol (primär normal) $C_8H_{17}OH$. In geringen Mengen im ätherischen Oele von Heracleum Sphondylium. Farblose, ölige, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit; siedet bei 196 bis 197°; D = 0,83 bei 16°.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ (= $C_7H_8O$). In geringen Mengen im Perubalsam, vielleicht auch im Kirschlorbeeröl. Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 206° siedet, in Wasser bei 17° zu 4 Prozent löslich ist und D = 1,063 bei 0° besitzt.

Borneol $C_{10}H_{17}OH$ (= $C_{10}H_{18}O$), auch Bornylalkohol oder Borneokampher genannt. Dieser Kampher findet sich in den Markhöhlen von Dryobalanops Camphora, D. longifolia und D. Becarii; er ist im Borneokampheröl und den folgenden ätherischen Oelen enthalten: Schlangenwurzel-, Mutterkraut, Lavendel-, Spik-, Rosmarinöl. Man kennt ihn in zwei Modifikationen, als Rechtsborneol (gewöhnlicher Borneokampher) und Linksborneol. — Die Stammpflanzen des gewöhnlichen Borneols wachsen auf Borneo und Sumatra (daher auch Sumatrakampher) und gehören zu dem Dipterokarpeen. Die Chinesen nennen den Kampher lung nău (Drachenhirn) oder po-lo hiáng (Borneoparfüm). Er gilt in China für heilkräftig und wird viel teuerer bezahlt, als gewöhnlicher Kampher. Da nur ein paar 100 kg jährlich produziert werden, so kommt nur wenig Borneokampher nach Europa (das Kilo 70 bis 140 Mark). Das Linksborneol stammt von der Komposite Blumea balsamifera DC., welche auf Hainan wächst und wird Ngaikampher genannt (eine unreinere Sorte auch Bang Phien); es kommt auch im Mutterkraut-, Lavendel, Spik- und Rosmarinöl vor.

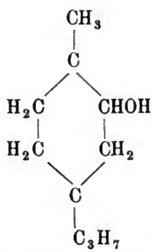
Borneol bildet kampherähnliche Stücke, welche zerreiblicher als gewöhnlicher Kampher sind, riecht kampherähnlich, jedoch auch schwach nach Pfeffer oder Patschuli, und ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Petroleumäther krystallisiert er in ausgezeichneten, tafelförmigen Krystallen. Schmelzpunkt 206 bis 207° und Siedepunkt 212°. Ist aber schon unter dem Schmelzpunkt flüchtig und sublimiert hierbei in schönen sechsseitigen Blättchen. Rechts- und Linksborneol unterscheiden sich nur durch die Richtung der Drehung.

Das Borneol kann künstlich aus Kampher dargestellt werden.

C. L. Jackson und A. E. Menke wollen Kampher im zehnfachen Gewichte Alkohol lösen und dann die berechnete Menge + 1/3 davon als Ueberschuß an Natrium vorsichtig zusetzen, allenfalls unter Kühlung. Schließlich wird der Alkohol abdestilliert. und Wasser zum Rückstand gegeben, wobei sich Borneol abscheidet. Letzteres wird gereinigt, bis es bei 197° schmilzt. Ausbeute 97 Prozent von der theoretischen; beste Mengen 10 g Kampher, 50 g Weingeist, 6 g Natrium (zu je 0,2 g auf einmal). Nach J. Kachler und F. V. Spitzer entsteht nach dieser Methode jedoch nur ein Gemisch von 22,8 Prozent Borneol mit 77,2 Prozent unverändertem Kampher (Chem. Centralbl. (3) 15, 1884, S. 36, 280. — 16, 1885, S. 520 —). Die gleiche Methode ließ sich E. Beckmann patentieren (D.R.P. 42458); er gibt den Vorgang in folgenden Gleichungen wieder: $2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$; $C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2H_2O = C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{18}O + 2NaOH$; $C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{18}O + Na_2 = 2C_{10}H_{17}NaO$; $2C_{10}H_{17}NaO + H_2O = 2C_{10}H_{18}O + 2NaOH$. — A. Haller ist der Meinung, daß man bei Hydrogenation des Kamphers stets ein Gemisch aus Rechts- oder Linksborneol erhält. Hieraus soll man aber reines Rechtsborneol erhalten, indem man dieses Gemisch in überschüssigem Eisessig löst und drei Tage lang damit auf 100° erhitzt, dann auf 0° abkühlt und reine Rechtsbornylacetatkrystalle zugibt. Es scheidet sich $+ C_{10}H_{17}OCH_3CO$ in Krystallen aus, welche man abpreßt, umkrystallisiert und verseift. Das erhaltene Borneol zeigt $[\alpha]_D = +37° 63'$ (Comptes rendus 109, 1889, p. 29). —

Die beste Methode zur Darstellung des Borneols aus Kampher, auf den oben angeführten Reaktionen beruhend, hat O. Wallach angegeben (— vergl. S. 97 —); an dieser Stelle sind auch die wichtigeren chemischen Umwandlungen des Borneols angeführt.

Die Konstitution des Borneols sucht man gewöhnlich durch folgende Formel auszudrücken.




Es wäre dies die Formel eines sekundären Alkohols.

Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, auch Terpentinölkampher oder Dipentenylglykol genannt. Im Basilikum und Kardamomenöl, auch im alten Terpentinöl. Große durchsichtige monokline Prismen, in 200 Teilen kaltem oder 22 Teilen kochendem Wasser, leichter in Weingeist löslich. Schmilzt bei 116 bis 117°. Bei der Destillation verliert es zuerst Krystallwasser, worauf das wasserfreie Glykol Terpin genannt, bei 258° zu sieden beginnt und abdestilliert. Das Destillat erstarrt zu einer harten, bei 102° schmelzenden Masse (eben den Terpin), welcher sehr hygroskopisch ist und sich leicht mit Wasser verbindet. Nach G. Vulpius löst sich 1 Teil Terpinhydrat in 250 Teilen Wasser, 100 Teilen Aether und 200 Teilen Chloroform, 10 Teilen Weingeist, alles von 15° C, oder in 32 Teilen siedendem Wasser und 2 Teilen siedendem Weingeist (90 prozentig). Wird fein gepulvertes Terpinhydrat ausgebreitet und in Luft liegen gelassen, so wird es geruchlos und bleibt aus heißem Weingeist umkrystallisiert geruchlos (Chem. Centralbl. 60, 1889, S. 789). Nach W. Manasse hat sich Terpinhydrat zu 3 g pro Tag gegeben bei chronischen Katarrhen der Bronchialschleimhäute ohne jede unangenehme Nebenwirkung bewährt. Vorzüglich wirkt es auch bei Keuchhusten (zu 1,5 bis 3 g) (Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep.

S. 87). Vergleiche übrigens die Wallachschen Arbeiten S. 99, 107, wo auch die Darstellung des Terpinhydrats aus Terpentinöl angeführt ist (8 Teile amerikanisches oder französisches Terpentinöl, 2 Teile Alkohol, 2 Teile Salpetersäure mit $D = 1{,}25$ bis 1,3; bei niedriger Temperatur halten!). Das Terpinhydrat ist ein gesättigter Alkohol.

Terpineol $C_{10}H_{17}OH$. Auch Dipentenylalkohol, Terpinol genannt. Im Kardamomenöl. Dicke angenehm riechende Flüssigkeit, inaktiv. Siedepunkt 215 bis 218°. Erstarrt bei —50°; die Krystalle bringen dann Terpineol schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Bildung von Krystallen, die bei 30 bis 32° schmelzen. Vergleiche Wallachs Arbeiten S. 99, 100, 108. Das Terpineol ist ein ungesättigter Alkohol, welcher isomer dem Borneol ist; während aber letzteres aus Kamphen entstanden sein dürfte, ist Terpineol zum Dipenten gehörig.

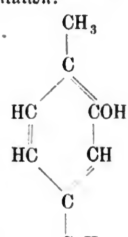
Menthol $C_{10}H_{19}OH$. Auch Menthylalkohol, Pfefferminzkampher genannt. Wichtigster Bestandteil des Pfefferminzöles. Krystallisiert in Prismen, riecht stark nach Pfefferminze, schmilzt bei 42° und siedet bei 212°. Linksdrehend. Ausführlicheres über diesen interessanten und wichtigen Körper siehe unter Pfefferminzöl (Nr. 140). Das Menthol scheint ein sekundärer Alkohol zu sein.

Tanacetylalkohol $C_{10}H_{17}OH$. Im Rainfarnöl. Primärer Alkohol, ungesättigt (eine Doppelbindung). Bei 203 bis 205° siedende Flüssigkeit, deren Aldehyd das Tanacetol $C_{10}H_{16}O$ zu sein scheint. Der Tanacetylalkohol ist dem Borneol isomer.

Von Phenolen als Bestandteilen ätherischer Oele sind die folgenden zu erwähnen.

Thymol $C_6H_3OH(CH_3C_3H_7) = C_{10}H_{13}OH$, auch Metacymophenol genannt. Hauptbestandteil des Thymianöles, aus dem es dargestellt wird. Große mono- oder asymmetrische Krystalle, nach Thymian riechend, von scharf brennendem Geschmack. Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt 222 bis 230°. Näheres über Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Körpers unter Thymianöl (Nr. 137).

Karvakrol $C_6H_3(OH)C_3H_7CH_3 = C_{10}H_{14}O$ (Orthocymophenol). Im Dostenöl (Nr. 153, 154), Saturejaöl (Nr. 156), Kümmelöl (Nr. 102), Quendelöl (Nr. 139) u. s. w. Dickliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, in der Kälte erstarrend, bei 237° siedend, dem Karvol isomer, aber wahrscheinlich von folgender Konstitution:



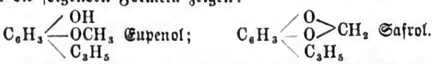

An die Alkohole und Phenole schließen sich die Aether an. Es sind das Oxyde von Alkoholradikalen. Liegt das Oxyd eines bestimmten Alkoholradikals vor, so handelt es sich um einfache Aether, z. B. $(C_2H_5)_2O$ Aethyläther; Oxyde von zwei verschiedenen Alkylen bezeichnet man als gemischte Aether, z. B. $(CH_3)(C_2H_5)O$ Methyläthyläther. Die analogen

Verbindungen der aromatischen oder Phenolradikale werden in der Regel ebenso benannt; nur sie kommen hier in Frage.

Anethol $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5 = C_{10}H_{12}O$ ist Allylphenolmethyläther ($C_6H_5OH$ Phenol; $C_6H_4OHC_3H_5$ Allylphenol). Im Fenchel-, Anis-, Pimpinellen-, Sternanisöl u. s. w., daraus beim Abkühlen auskrystallisierend. Nach Anis riechend. Schmelzpunkt 21°, Siedepunkt 232°, Dichte = 0,989 bei 28°. Zeigt Neigung zur Polymerisation (d. h. zur Zusammenlagerung mehrerer Moleküle zu einem Molekül einer neuen, mit Anethol polymeren Verbindung). Vergleiche unter Anis- und Fenchelöl (Nr. 97, 99).

Eugenol $C_6H_3OH(OCH_3)C_3H_5 = C_{10}H_{12}O_2$, auch Eugensäure oder Nelkensäure genannt, gleichzeitig Phenol und Phenoläther ($C_6H_5C_3H_5$ Allylbenzol; $C_6H_4(OH)C_3H_5$ Monoxyallylbenzol und $C_6H_3(OH)_2C_3H_5$ Dioxyallylbenzol sind Phenole; $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_3H_5$ ist also ein Dioxyallylbenzolmonomethyläther). Im Nelken-, Zimmtblätter-, Zimmtwurzel-, Massoyrinden-, Kanellaöl u. s. w. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, an der Luft sich bräunend, von Geruch und Geschmack der Gewürznelken. Siedet bei 247,5° und besitzt D = 1,063 bei 18°. Starkes Antiseptikum. Vergleiche unter Nelkenöl (Nr. 125) wie Zimmtblätter- und -wurzelöl (Nr. 42, 43). — Methyleugenol $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5 = C_{11}H_{14}O_2$ ist Dioxyallylbenzoldimethyläther, also ein reiner Phenoläther. Im Asarumöl (Nr. 176). Bei 244 bis 245° siedende Flüssigkeit.

Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ ist kein Aether, steht aber zum Eugenol in gewisser Beziehung, wie die folgenden Formeln zeigen:

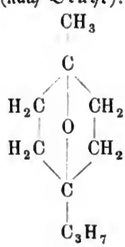



Im Sassafras-, Shikimiöl u. s. w. Lichtbrechende monokline Krystalle, welche bei + 8° schmelzen; dann angenehm aromatischriechende Flüssigkeit, welche bei 232° siedet und bei — 25° erstarrt. Vergleiche Sassafrasöl (Nr. 39).

Asaron $C_6H_2(OCH_3)_3C_3H_5 = C_{12}H_{16}O_3$, auch Haselwurzkampher genannt. Ist Trioxyallylbenzoltrimethyläther. Im Asarumöl (Nr. 176), wo man nachlesen wolle. Monokline Krystalle, geruchlos, schwach beißender Geschmack. Schmelzpunkt 59°, Siedepunkt 296°. In heißem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Im Anschluß an die Aether sei besprochen.

Cineol $C_{10}H_{18}O$, isomer dem Borneol. Vergl. den Auszug der Wallachschen Arbeiten S. 92 bis 94, 100, 108, 119. Hauptbestandteil des Wurmsamen-, Kajeput- und Eukalyptusöles, wegen des Vorkommens in letzteren Oelen auch Kajeputol oder Eukalyptol genannt. Der Sauerstoff des Cineols ist mit je einer Wertigkeit an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die wahrscheinlich richtige Konstitutionsformel des Cineols ist (nach Brühl):




(Vergleiche Aethylen $C_2H_4$ und Aethylenoxyd $C_2H_4O$.)

Cineol ist eine angenehm kampherartig riechende Flüssigkeit, inaktiv, bei 176 bis 177° siedend, mit $D = 0{,}923$ bei 16°. In der Kälte erstarrend und dann bei — 1° wieder schmelzend. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird Cineol leicht in Dipentenderivate, durch warme Schwefelsäure in Terpinen und Terpinolen verwandelt. Liefert ein Dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$, welches in roten Krystallen krystallisiert; und ferner ein Bromhydrat $C_{10}H_{18}OHBr$, krystallinischer weißer Niederschlag, bei 56 bis 57° schmelzend. Durch $KMnO_4$ in alkoholischer Lösung nur langsam in Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$ verwandelt, fest, bei 196 bis 197° schmelzend (vergl. S. 119).

Wir kommen nun zu den Oxydationsprodukten der Alkohole, welche in ätherischen Oelen auftreten. Es sind dies Aldehyde und Säuren, sowie Ketone.

Jeder Alkohol enthält Wasserrest, der primäre in der Form des Karbinols $(CH_2OH)^I$, der sekundäre als Gruppe $(CHOH)^{II}$. Werden Alkohole oxydiert, so tritt diese Einwirkung zuerst in den genannten Gruppen auf; also:

primärer Alkohol $-(CH_2OH) + O = -(COH) + H_2O\,;\; -(COH) + O = -(COOH)$
sekundärer Alkohol $= (CHOH) + O = \cdot = (CO) + H_2O$.

Sonach liefern primäre Alkohole zwei Derivate; die einen mit der Gruppe COH heißen Aldehyde, die anderen mit der Gruppe COOH Säuren. Die betreffenden Gruppen führen natürlich den Namen Aldehydgruppe und Säuregruppe; letztere ist als Kohlensäurerest aufzufassen ($C \begin{smallmatrix} -OH \\ =O \\ -OH \end{smallmatrix}$ hypothetische Kohlensäure $= H_2CO_3$) und führt gewöhnlich den Namen Karboxyl. Die sekundären Alkohole ergeben dagegen nur Oxydationsprodukte mit der Gruppe $(CO)^{II}$, dem sog. Karbonyl, und diese Körper nennt man Ketone.

Von allen drei Gruppen von Verbindungen sind eine größere Anzahl als Bestandteile ätherischer Oele zu verzeichnen. Zunächst die Aldehyde.

Benzaldehyd $C_6H_5COH = C_7H_6O$ (vom Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$). Im Bittermandel-, Pfirsichkern-, Kirschlorbeeröl u. s. w. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Geruch der bitteren Mandeln und brennend aromatischem Geschmack. In 300 Teilen Wasser löslich. $D = 1{,}0636$ bei 0° und 1,0504 bei 15°. Siedepunkt 179°. Oxydiert sich leicht an der Luft zu Benzoësäure $C_6H_5COOH$. Näheres über Gewinnung und künstliche Darstellung siehe unter Bittermandelöl (Nr. 128).

Salicylaldehyd $C_6H_4OHCOH = C_7H_6O_2$, auch Orthooxybenzaldehyd, Spiroylwasserstoff, Spiräasäure, salicylige oder spiroylige Säure genannt. Im Spiräaöl, wo man nachlesen wolle (Nr. 127). Angenehm aromatisch riechende, brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit. $D = 1{,}1731$ bei 13,5°. Siedepunkt 196,5°. Erstarrt bei — 20°.

Kuminaldehyd $C_6H_4C_3H_7COH = C_{10}H_{12}O$, auch Kuminol genannt, stammt vom Cymolmethylpropylbenzol $C_6H_4C_3H_7CH_3$ und dem zugehörigen Kuminalkohol $C_6H_4C_3H_7CH_2OH$. Die Gruppe $C_3H_7$ ist Isopropyl. Im Römischkümmelöl (Nr. 104), Wasserschierlingöl u. s. w. Oelige Flüssigkeit nach Römischkümmelöl riechend, leicht oxydierbar. Siedepunkt 236,5°.

Zimmtaldehyd $C_6H_5C_2H_2COH$ (von der Zimmtsäure $C_6H_5C_2H_2COOH$ = Phenylakrylsäure). Im Zimmt- und Zimmtkassiaöl (Nr. 40, 41). Farblose, zimmtartig riechende Flüssigkeit, unter gewöhnlichem Luftdruck nicht destillierbar, aber bei 30 bis 40 mm Druck unverändert bei 130° siedend.

Die Zahl der Säuren, welche in flüchtigen Oelen auftritt, ist beträchtlich größer.

Isobuttersäure $C_3H_7COOH = C_4H_8O_2$ (worin $C_3H_7 = (CH_3)_2CH$, also Isopropyl ist). Im Arnikablütenöl, sonst als Ester im Römischkamillen- und

Arnikaöl. Flüssigkeit von ranzigem Geruche, siedet bei 154°, hat $D = 0{,}9598$ bei 0°. In 3 Teilen kaltem Wasser löslich.

Valeriansäure $C_4H_9COOH = C_5H_{10}O_2$ (worin $C_4H_9 = (CH_3)_2C_2H_3$ Isopentoyl). Im Baldrian und Angelikaöl, auch häufig als Ester. Inaktive, bewegliche, ölige Flüssigkeit, welche $D = 0{,}9536$ bei 0° besitzt und bei 175° siedet. Stark saurer, ätzender Geschmack, stechend käseartiger Geruch. In 30 Teilen Wasser löslich.

Oxymyristinsäure $C_{13}H_{26}OHCOOH = C_{14}H_{28}O_3$ (von Myristinsäure $C_{13}H_{27}COOH$ abstammend). Im Angelikaöl (Nr. 108 b). Perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 51° schmelzen.

Angelikasäure $C_4H_7COOH = C_5H_8O_2$ (wasserstoffärmere Säure). Im Sumbulwurzelöl (Nr. 110), sonst als Ester häufig. Lange monokline Prismen von gewürzhaftem Geruch. Schmelzpunkt 44 bis 45°, Siedepunkt 185°. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

Benzoësäure $C_6H_5COOH = C_7H_6O_2$. In der Benzoë, im Tolu- und Perubalsam, in der Myrrhe, im Storax, frei oder als Ester im Ylang-Ylangöl u. s. w. Glänzende flache monokline Blätter oder Nadeln, stechend sauer, im Schlunde kratzender Geschmack, eigentümlich charakteristischer Geruch. Schmelzpunkt 121,4°; Siedepunkt 249°. Schon von 100° an flüchtig, bei 140° sublimierend. Der Dampf riecht aromatisch, stark zu Husten reizend, und greift die Augen an. In 1 l Wasser von 20° lösen sich 2,9 und von 100° 58,8 Teile Benzoësäure auf. Aether, Weingeist und Alkohol lösen mehr davon. Sehr geringe Mengen von Verunreinigungen verändern bereits die Eigenschaften der Benzoësäure beträchtlich.

Salicylsäure $C_6H_4OHCOOH = C_7H_6O_3$ (Oxybenzoësäure). In geringen Mengen im Spiräaöl, als Ester im Wintergrünöl. Feine Nadeln oder monokline Prismen von schwach zusammenziehend, säuerlich süßem Geschmack. Im Wasser von 100° zu 7,93 Teilen löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 155 bis 156°. Sublimierbar. Vorzügliches Antiseptikum.

Zimmtsäure $C_6H_5C_2H_2COOH = C_9H_8O_2$ (β-Phenylakrylsäure, worin Akrylsäure $= C_2H_3COOH$). Im flüssigen Storax, im Peru- und Tolubalsam, auch häufig in Estern. Krystallblättchen mit Schmelzpunkt 133°, sublimierbar, siedet bei 300 bis 304°. In kaltem Wasser kaum, in heißem sehr schwer löslich.

Endlich sind einige Ketone aufzuführen.

Methylnonylketon $CH_3COC_9H_{19} = C_{11}H_{22}O$ (vom sekundären Hendecylalkohol $C_{11}H_{23}OH$ abstammend) ist Hauptbestandteil des Rautenöles (Nr. 72). Oelige, stark lichtbrechende, nach dem Rautenöle riechende Flüssigkeit mit $D = 0{,}8295$ bei 17,5° und dem Siedepunkte 224°. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt dann bei 15 bis 16° wieder.

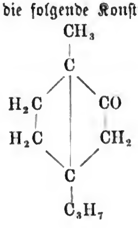
Kampher $C_{10}H_{16}O$, auch chinesischer Kampher, Japankampher, Laurineenkampher genannt. Stammt von Laurus Camphora L., welche Laurinee im Osten von Mittelchina, auf Hainan und in Formosa in großen Mengen wächst, auch auf Japan vorkommt (Provinzen Tosa, dann Lichiou und Tschikouson; Hauptausfuhr aber Kobe). Der rohe Kampher bildet kleine, schmutzig gefärbte, zusammengebackene Körner (ping pien- d. h. Eiszapfen). Die reinere Sorte des Rohkamphers heißt malayischer Kampher. Haupthandelsplatz in China ist Hiogo. In Europa raffiniert man den Rohkampher durch Sublimation mit Aetzkalk und Kohle. Der gereinigte Kampher bildet gewölbte, in der Mitte durchlochte Kuchen (der Form der Sublimationsvorlage entsprechend) von glänzend weißer Farbe, durchsichtiger und zäher, krystallinischer Beschaffenheit. Geruch und Geschmack sind eigentümlich charakteristisch. Schmelzpunkt 175°, Siedepunkt 204°, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. 1 Teil Kampher löst sich bei 20° in 1300 Teilen

Wasser und bei 12° in 0,8 Teilen Alkohol mit D = 0,806, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Der gewöhnliche Kampher ist in seinen Lösungen rechtsdrehend. Doch gibt es auch — durch Oxydation von Kamphen erhalten — einen Linkskampher und einen inaktiven Kampher. Kampher läßt sich nur pulvern, wenn man ihn zuvor mit einem Lösungsmittel (Weingeist) befeuchtet hat. Auf Wasser gerät Kampher in rotierende Bewegung, welche anhält, bis der Kampher völlig verschwunden ist. Mit der Erklärung dieser Erscheinung haben sich P. Casamajor, T. Hart und Ch. Tomlinson beschäftigt (Chemical. News. 36, 1877, p. 191. — 51, 1885, p. 109, 277. — 52, 1885, p. 50).

Die älteste Hypothese darüber ist die von Romien, der im Jahre 1748 die Bewegungen des Kamphers auf Wasser auf elektrische Erregung zurückführt. Volta bestritt die Richtigkeit dieser Behauptung, während Casamajor sie zu stützen sucht. Steckt man nämlich in das Wasser den Finger, so wird die Bewegung aufgehoben; taucht man dann einen elektrisierten Glas- oder Siegellackstab ein, so beginnt sie von neuem. Freilich kann dabei auch das Fett, welches an der Haut haftet, sowie die anziehende Kraft der elektrischen Stäbe für feine Staubteilchen u. s. w. in Wirkung kommen. Ebenso gibt Casamajor zu, daß die Löslichkeit des Kamphers in Wasser, wie in Oel eine Rolle spielen kann: die wässerige Lösung als spezifisch schwerer, sinkt unter und ruft dabei Bewegung hervor, die Auflösung in Fett als spezifisch leichter breitet sich über dem Wasser aus und hebt die Rotation auf. — Nach Hart wäre die Sache so zu erklären, daß infolge geringer Kohäsion des Kamphers Stückchen abspringen und den Rest in Bewegung versetzen. Alles was die Kohäsion vermindert, müßte dann die Bewegung verstärken. Man beschleunigt daher die Rotation durch Erwärmung, vermindert sie durch Druckerhöhung. Ebenso soll Vermehrung der Adhäsion am Wasser die Bewegung vermehren, weshalb kleinere Stücke, deren adhaerierende Fläche einen hohen Prozentsatz der gesamten Oberfläche ausmacht, schneller rotieren, als große. — Tomlinson endlich konstatiert, daß die Adhäsion am Wasser keine Rolle spielt, denn Kampher auf eine im Wasser schwimmende Glimmerscheibe gelegt, bringt letztere zur Bewegung. Weiter kann auch die Löslichkeit nicht wesentlich sein, denn Kampher rotiert auch auf Quecksilber. Ein völlig reiner Finger hebt die Beweglichkeit des Kamphers nicht auf, ja selbst ein Tropfen Rüböl thut dies nicht immer. Die Erklärung der Erscheinung liegt in den 1869 von van der Mensbrugghe gemachten Beobachtungen über die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Wenn wir auf die Oberfläche einer Flüssigkeit A ein kleines Stück eines festen Körpers B legen, der in A löslich ist oder von seiner Oberfläche Masse absondert, so ist das Gleichgewicht der Oberfläche von A gestört. Findet die Auflösung gleichmäßig rund um den Körper B statt, so bleibt B in Ruhe; geschieht die Stoffablösung aber ungleichmäßig, so zeigt B plötzliche Bewegungen und Drehungen. Hierbei kommt nun also die Löslichkeit des Kamphers im Wasser nicht oder nur in sehr geringem Maße in Frage, vielmehr in erster Linie der Stoffverlust durch Verdunstung.

Während man Borneol aus Kampher durch reduzierende Einwirkung erhielt, entsteht Kampher aus Borneol durch Oxydation. Da nun Borneol ein sekundärer Alkohol ist, so muß das Oxydationsprodukt, der Kampher, ein Keton sein.

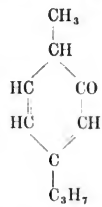
Wahrscheinlich kommt ihm die folgende Konstitutionsformel zu:



Da Kamphen mit Chlorwasserstoff Bornylchlorid gibt, dieses Borneol liefert und aus letzterem Kampher gewonnen werden kann, so stehen also diese drei Verbindungen im Verhältnis von Kohlenwasserstoff, sekundärer Alkohol und Keton zu einander. Kamphen enthält wahrscheinlich eine Doppelbindung, Borneol und Kampher besitzen nur einfache Bindungen. Auch aus Cimol ist Kampher durch Oxydation mit Salpetersäure zu erhalten, was auf seinen Zusammenhang mit diesem Methylpropylbenzol hinweist.

Kampher findet sich im Kampheröl, Spik-, Lavendel-, Rosmarin- und Salbeiöl.

Karvol $C_{10}H_{14}O$ findet sich im Kümmelöl (Nr. 102), ferner im Fenchel- und Dillöl. Man vergleiche das über diese Oele Gesagte. Nach Kümmel riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 224 bis 225°. Rechtsdrehend; nur das Karvol aus Krausemünzöl ist linksdrehend. Geht leicht in das isomere Karvakrol (= Orthocymophenol) über und ist ein vom Limonen abstammender Keton von folgender Formel:



An die Oxydationsprodukte der Alkohole (Aldehyde, Säuren, Ketone) schließen sich am einfachsten einige Abkömmlinge von Säuren an. Es sind dies hauptsächlich Ester und Nitrile. — Unter Ester versteht man Säuren, deren Karboxylwasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist. Ist der Säurewasserstoff völlig durch Alkyl ersetzt, so heißt der Ester neutral; ist er nur teilweise vertreten, so liegt ein saurer Ester oder eine Aethersäure vor. Früher nannte man die Ester auch wohl zusammengesetzte Aether. Von Estern sind zu nennen:

Ester der Buttersäure und Isobuttersäure (Formel der Säure $C_3H_7COOH$); die ersteren z. B. in den ätherischen Oelen einiger Umbelliferen und Kompositen, die letzteren im Römischkamillen- und Arnikablütenöl.

Ester der Kapronsäure (Formel der Säure $C_5H_{11}COOH$) im Herakleumöl.

Ester der Angelikasäure (Formel der Säure $C_4H_7COOH$) im Angelika-, Moschuswurzel-, Römischkamillenöl u. s. w., z. B. Angelikasäureisobutylester $C_4H_7COOC_4H_9$, bei 177° siedende Flüssigkeit.

Salicylsäuremethylester $C_6H_4OHCOOCH_3 = C_8H_8O_3$, im Wintergrün- und Birkenöl. Künstlich durch Destillation von Salicylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure zu erhalten. Angenehm riechende Flüssigkeit von erfrischend gewürzhaftem Geschmack. Siedepunkt 217°.

Isobuttersäurephlorolester $C_3H_7COOC_8H_9 = C_{12}H_{16}O_2$; im Arnikawurzelöl (Nr. 170 b). Bei 224 bis 225° siedende Flüssigkeit. Das Radikal $C_8H_9$ ist äthyliertes Phenyl $(C_6H_4C_2H_5)^I$.

Styracin $C_6H_5C_2H_2COO(C_6H_5C_3H_4)$ = Zimmtsäurecinnamylester (Zimmtsäure = Phenylakrylsäure $C_6H_5C_2H_2COOH$; Cinnamyl ist das Radikal des Zimmt- oder Phenylallylalkohols $C_6H_5C_3H_4OH$). Im flüssigen Storax. Blendend weiße Krystallbüschel, welche bei 44° schmelzen.

Als Nitrile bezeichnet man Stickstoffverbindungen, in denen dreiwertiger Stickstoff durch Kohlenstoff an das Alkoholradika gebunden ist, oder

Säuren in denen die Karboxylgruppe $-C{=O \atop -OH}$ in die Nitrilgruppe $-C\equiv N$ verwandelt ist. Sie riechen stark, aber nicht unangenehm und werden von schwachen Säuren nicht verändert, durch starke Säuren oder Kalilauge aber in Ammoniak und die betreffende Säure umgewandelt. In ätherischen Oelen finden sich die folgenden Nitrile:

Benzonitril $C_6H_5CN$ im Kapuzinerkressenöl (Nr. 71). Benzonitril ist eine bewegliche bittermandelölartig riechende Flüssigkeit mit $D = 1{,}023$ bei 0° und dem Siedepunkt 191°; bei sehr großer Kälte erstarrend und dann bei — 17° wieder schmelzend. In 100 Teilen Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich. Stammt von der Benzoësäure $C_6H_5COOH$ ab.

Phenylacetonitril $C_6H_5CH_2CN = C_8H_7N$. Wasserhelle, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 232° siedet. Im Kapuziner- und Gartenkressenöl (Nr. 71; 58 b). Leitet sich von Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ ab.

Phenylpropionitril $C_6H_5C_2H_4CN = C_9H_9N$ (β-Verbindung). Hauptbestandteil des Brunnenkressenöles (Nr. 59). Bei 261° siedende Flüssigkeit. Stammt von der β-Phenylpropion- oder Hydrozimmtsäure $C_6H_5C_2H_4COOH$ ab.

Phenyloxyacetonitril $C_6H_5CHOHCN = C_8H_7ON$, auch Mandelsäurenitril genannt. Im „blausäurehaltigen Bittermandelöl" (Nr. 128). Oelige Flüssigkeit, bei — 10° fest, bei 170° in Blausäure und Benzaldehyd zerfallend. Im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Stammt von der Mandelsäure $C_6H_5CHOHCOOH$ ab.

Es wären nun noch die schwefelhaltigen Bestandteile ätherischer Oele zu nennen. Dies sind teils Sulfo- oder Thioäther, d. h. Sulfide von Alkoholradikalen, teils Thiokarbimide oder Isosulfocyanate, also Ester.

Die Gruppe $(CN)^I$ ist entweder Nitril $-C\equiv N$ oder Karbamin $C\equiv N-$. Verbindungen der letzteren heißen auch Karbamin- oder Isocyanverbindungen. Analog hierzu heißt die Säure $N\equiv C-(OH)$ Cyansäure und die Säure $C\equiv N-(OH)$ Isocyansäure. Die Salze der letzteren werden auch Karbimide genannt. Nun ist $N\equiv C-(SH)$ Sulfo- oder Thiocyansäure, auch Rhodanwasserstoffsäure genannt, dagegen $C\equiv N-(SH)$ Isosulfocyansäure, deren Salze und Ester auch den Namen Thiokarbimide führen. Für gewöhnlich nennt man sie Senföle.

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S = C_6H_{10}S$. Im Knoblauch- und Zwiebelöl (Nr. 12, 13). Das Licht stark brechende Flüssigkeit, von knoblauchartigem Geruche, bei 140° siedend.

Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S = C_4H_6S$. Im Bärlauchöl (Nr. 14), wo das Nähere nachzulesen ist.

Butylthiokarbimid $C_4H_9CNS = C_5H_9NS$. Im Löffelkrautöl (Nr. 60); gewöhnlich Butylsenföl genannt. Scharfriechende Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 159,5°. Das Butyl der Verbindung ist sekundäres, also $CH_3 - C_2H_5CH$.

Allylthiokarbimid $C_3H_5CNS = C_4H_5NS$. Im Senföl (Nr. 63 a). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, gewöhnlich Allylsenföl genannt. $D = 1{,}036$ bei 0°. Siedepunkt 150,7°. Geruch und Geschmack durchdringend reizend und Thränen erpressend. Zieht auch der Haut Blasen.

Nur anhangsweise seien einige Glykside genannt. Man versteht darunter solche Pflanzenstoffe, welche bei Einwirkung gewisser Fermente unter Abspaltung von Traubenzucker (Glykose, $C_6H_{12}O_6$) zerfallen. Sie kommen nicht in den ätherischen Oelen, wohl aber in Pflanzen vor, aus denen man bei ihrer Zersetzung durch Fermente ätherisches Oel erhält. Hierbei sei auch zugleich der Fermente oder Gärungserreger gedacht, soweit solche bekannt sind. Erwähnt sei zuerst das myronsaure Kalium $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, welches im Senfsamen auftritt (siehe Senföl Nr. 63a) und eine in seideglänzenden Nadeln krystallisierende Substanz ist, auch in glasglänzenden kurzen Prismen zu erhalten ist. Es ist geruchlos, schmeckt kühlend bitter und löst sich in Wasser und Alkohol. Wird hiermit bei Gegenwart von Wasser das Ferment Myrosin (Eiweißkörper, im schwarzen wie weißen Senfsamen enthalten) zusammengebracht, so entsteht saures Kaliumsulfat, Senföl und Trauben-

zucker. Weiter ist das Glykosid **Sinalbin** $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ zu nennen, welches im weißen Senf vorkommt (siehe 63 b) und eine in kleinen glasglänzenden Nadeln krystallisierende, im Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche Substanz bildet. Durch Myrosin erfährt es ebenfalls eine eigentümliche Zerlegung, deren Hauptprodukte Sinalbinsenföl und Traubenzucker sind. — Das **Amygdalin** oder Glykophenyloxyacetonitril $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$ findet sich in den Samen der Amygdaleen, Drupaceen, Pomaceen u. s. w., hauptsächlich in den bitteren Mandeln (vergl. Nr 128) und ist ein in glänzenden Blättern und Schuppen krystallisierendes Glykosid, welches bei 120° sein Wasser verliert, bei 200° schmilzt und in 12 Teilen Wasser von 8 bis 12°, sehr leicht in siedendem Wasser löslich ist. Wird das Ferment **Emulsin** (aus Mandeln), ein stickstoffhaltiger Körper, bei Gegenwart von Wasser hinzugebracht, so liefert das Amygdalin bei der Gärung Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker. Das Amygdalin selbst schmeckt erst süß, dann bitter und ist giftig (doch existiert auch die gegenteilige Ansicht).

Einige **Bestandteile ätherischer Oele** sind hier nicht erwähnt worden, weil ihre Zuordnung zu der einen oder andern Körperklasse nicht möglich ist. Es sind dies namentlich einige sogenannte **Kampherarten**. Sie seien hier aufgeführt mit Hinweis auf das betreffende ätherische Oel, bei welchem näheres über sie nachzulesen ist:

$C_{10}H_{16}O$ (Isomere des gewöhnlichen Kamphers); **Alantol** (Alantöl Nr. 171), **Salviol** (Salbeiöl Nr. 151), **Myristikol** (Muskatnußöl Nr. 51), **Pulegiol** (im Poleyöl von Pulegium micranthum; pfefferminzartig riechende, bei 227° siedende Flüssigkeit; vergl. Nr. 143), **Thujol** (Thujaöl Nr. 1).

$C_{10}H_{18}O$ (Isomere des Borneols): **Geraniol** (Geraniumöl Nr. 19 b und 70) **Koriandrol** (Korianderöl Nr. 117).

**Matikokampher** $C_{12}H_{20}O$ (im Matikoöl Nr. 34), **Gurjunol** $C_{20}H_{28}(OH)_2$ (im Gurjunöl Nr. 68).

$C_{15}H_{26}O$ (Sesquiterpenhydrate): **Kubebenkampher** (Kubebenöl Nr. 35), **Cedernkampher** (Cedernholzöl Nr. 6), **Ledumkampher** (Porschöl Nr. 134), **Patchulikampher** (Patschuliöl Nr. 150), **Santalol** (Santelholzöl Nr. 173).

Auch sonst sind eine Reihe von Bestandteilen nicht hier aufgezählt, weil dieselben nur in einzelnen flüchtigen Oelen auftreten und bei diesen genaue Besprechung gefunden haben. Auskunft über **alle Bestandteile der einzelnen flüchtigen Oele** erteilen dagegen die hier angeschlossenen **Tabellen**, welche sich über 182 in diesem Buche besprochenen Oele erstrecken. Die erste Spalte enthält die Nummer, mit welcher das betreffende Oel in der dritten Abteilung des Werkes aufgeführt ist. Die zweite Spalte enthält die lateinischen Namen der Pflanzen, von welchen die in der dritten Spalte aufgeführten Oele abstammen, sowie die Namen der natürlichen Pflanzenfamilien, zu welchen die betreffenden Pflanzen gehören. Die vierte und fünfte Spalte enthalten die Grenzwerte für Dichte und Siedepunkt der flüchtigen Oele, wobei nur ganz unwahrscheinliche Werte nicht berücksichtigt worden sind. Die Dichte gilt, wo nicht in Einschluß die Temperatur besonders angeführt ist, für mittlere Temperaturen. Die letzte Spalte der Tabelle endlich enthält Angaben über die chemische Zusammensetzung der betreffenden ätherischen Oele; die gesperrt gedruckten Bestandteile machen prozentisch die Hauptmasse des betreffenden Oeles aus.

## Abstammung, Dichte, Siedepunkt und chemische Zusammensetzung von 182 flüchtigen Oelen.

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siede-punkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | Coniferae. | | | | |
| 1. | Tuja occidentalis L. | Lebensbaumöl | 0,91—0,93 | 160—250 | Thujol $C_{10}H_{16}O$ (90%). Terpen $C_{10}H_{16}$ (10%). |
| 2. | Juniperus communis L. | Wachholderbeerenöl | 0,87—0,88 (15,55) | 171—182 | Wachholderkampher $C_{10}H_{16}O, H_2O$. Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (33%). |
| 3. | " " " | Wachholderholzöl | 0,87 | | |
| 4. | Juniperus Oxycedrus L. | Kade- oder Radiöl | . . . | . . . | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 5. | Juniperus Sabina L. | Sadebaumöl | 0,89—0,91 | 155—161 | Terpen $C_{10}H_{16}$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 6. | Juniperus Virginiana L. | Cedernholzöl | 0,95—0,96 (15,55) | 271—285 | Cedren $C_{15}H_{24}$. Cederkampher $C_{15}H_{26}O$. |
| 7. | Sequoia gigantea Torr. | Sequojaöl | . . . | . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$. Sequojen $C_{13}H_{10}$. |
| 8 a. | Pinus pinaster Sol. | Französisches Terpentinöl | 0,864 | 156—161 | Linkspinen $C_{10}H_{16}$. Dipenten $C_{10}H_{16}$. |
| 8 b. | P. australis Michx; taeda L. | Amerikanisches Terpentinöl | 0,8641 | 159—161 | Rechtspinen $C_{10}H_{16}$. Dipenten $C_{10}H_{16}$. |
| 8 c. | P. silvestris L., Ledebourii End. | Russisches Terpentinöl | 0,86—0,87 | 168—180 | Rechtspinen und Sylvestren $C_{10}H_{16}$. Dipenten. |
| 8 d. | Pinus abies L. | Rottannenöl | . . . | 167 | Terpene $C_{10}H_{16}$. |
| 8 e. | Pinus sibirica | Sibirisches Terpentinöl | . . . | 167 | Terpene $C_{10}H_{16}$. |
| 8 f. | Pinus Sabiniana Dougl. | Nußfichtenöl | 0,694 (16,5) | 101 | Heptan $C_7H_{16}$. |
| 9. | Pinus Picea L. | Edeltannenöl | 0,856 (6) | 172 | Linkspinen $C_{10}H_{16}$. |
| 10. | Pinus silvestris L. | Fichtennadelöl | 0,89 (12) | 159—180 | Linkspinen $C_{10}H_{16}$. Linkslimonen. Dipenten. |
| 11. | Pinus Pumilio Haenke | Latschenkiefernöl | 0,983 (17) | 156—250 | Linkspinen. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Sylvestren. |
| II. | Liliaceae. | | | | |
| 12. | Allium sativum L. | Knoblauchöl | 1,02—1,05 | 150 | Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$. Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$. |
| 13. | Allium Cepa L. | Zwiebelöl | 1,036 (19) | . . . | Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$. Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$ |
| 14. | Allium ursinum L. | Bärlauchöl | 1,015 (13) | 96—140 | Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ (67%). Vinylpolysulfid. |
| III. | Amaryllidaceae. | | | | |
| 15. | Narcissus Jonquilla | Jonquillenöl | . . . | > 100 | Jonquillenkampher. |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| IV. | Iridaceae. | | | | |
| 16. | Iris florentina L. . . . . | Veilchenwurzelöl . . | . . . . . . . | . . . . | Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$. |
| 17. | Crocus sativus L. . . . . | Safranöl . . . . | . . . . . . . | 208—210 | $C_{20}H_{14}O_2$? |
| V. | Araceae. | | | | |
| 18. | Acorus Calamus L. . . . . | Kalmusöl . . . . | 0,93—0,99 | 210—290 | Pinen $C_{10}H_{16}$. Terpen. |
| VI. | Gramineae. | | | | |
| 19 a. | Andropogon Nardus L . . | Citronellaöl . . . | 0,89—0,897 | 213—219 | Citronellol $C_{10}H_{18}O$. Terpen. Alkohol $C_{10}H_{20}O$. |
| 19 b. | Andropogon Schoenanthus L. | Lemongrasöl . . | 0,87—0,898 | 200—222 | Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| | Andropogon pachnodes . . | Indisches Geraniumöl . . . . | 0,88—0,89 (20) | 210—240 | Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$. |
| 19 c. | Andropogon muricatus Retz | Vetiveröl . . . . | 1,007 (19,5) | | |
| VII. | Zingiberaceae. | | | | |
| 20. | Alpinia officinarum Hance . | Galgantöl . . . . | 0,85—0,92 | 170—275 | Cineol $C_{10}H_{18}O$. |
| 21. | Zingiber officinale Rosc. . | Ingweröl . . . . | 0,893 | 246 | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Terpen. Cymol. |
| 22. | Elettaria Cardamomum Wh. . | Kardamomenöl . . | 0,92—0,95 | 170—220 | Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Terpinen $C_{10}H_{16}$. Dipenten. |
| 23. | Amomum Melegueta Rosc . | Paradieskörneröl . . | 0,825 | 235—258 | $C_{20}H_{32}O$? |
| 24. | Curcuma longa L. . . . . | Kurkumaöl . . . . | $<1$ | 220—250 | Kurkumol $C_{10}H_{14}O$. Phellandren $C_{10}H_{16}$. |
| 25. | Curcuma Zedoariae Rosc. . | Zittweröl . . . . | $>1$ | | |
| VIII. | Cupuliferae. | | | | |
| 26 a. | Betula alba L. . . . . . | Birkenteeröl . . . | 0,847 (20) | 156 | Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| 26 b. | Betula lenta . . . . . . | Birkenrindenöl . . | 1,03—1,18 | 217—229 | Methylsalicylat $C_8H_8O_3$ (100 %). |
| 27. | Fagus silvatica L. . . . . | Buchenteeröl . . . | 0,98 | 150—250 | Phenole (33%). |
| IX. | Myricaceae. | | | | |
| 29. | Myrica Gale L. . . . . . | Gagelöl . . . . . | 0,876 (17) | . . . . | Stearopten (70 %). |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| X. | Salicaceae. | | | | |
| 29. | Populus nigra L. | Pappelknospenöl | 0,90 | 255—265 | Diterpen $C_{20}H_{32}$. |
| XI. | Urticaceae. | | | | |
| 30. | Cannabis sativa L. | Hanföl | 0,93 | 256—258 | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 31. | Humulus lupulus L. | Hopfenöl | 0,908 (16) | 125—235 | Kampher $C_{10}H_{18}O$ (67 %). Terpen $C_{10}H_{16}$ (17 %). |
| XII. | Piperaceae. | | | | |
| 32 a. | Piper nigrum L. | Pfefferöl | 0,86—0,99 | 167—180 | Phellandren. Terpene $C_{10}H_{16}$. |
| 32 b. | Piper longum L. | Oel aus langem Pfeffer | 0,861 (15) | 250—300 | |
| 33 a. | Piper Betle L. | Betelöl aus frischen Blättern | 0,969 (15) | 173—265 | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Chavikol $C_9H_{10}O$. Betelphenol. |
| 33 b. | „ „ „ | Betelöl aus trocknen Blättern | 1,024 (15) | 200—275 | Methoxylchavikol $C_{10}H_{12}O_2$ (70 — 75 %). Sesquiterpen. |
| 34. | Piper angustifolium R. | Matikoöl | 0,953 (15) | 200 | Matikokampher $C_{12}H_{20}O$ (wenig). |
| 35. | Piper Cubeba L. | Kubebenöl | 0,92—0,93 | 250—260 | Sesquiterpen. Terpen. Kubebenkampher $C_{15}H_{26}O$. |
| XIII. | Chenopodiaceae. | | | | |
| 36. | Chenopodium ambrosioïdes L. | Mexikan. Traubenkrautöl | 0,9 | 180 | |
| XIV. | Lauraceae. | | | | |
| 37 a. | Laurus nobilis L. | Lorbeerbeerenöl | 0,91—0,93 | 170—250 | Cineol $C_{10}H_{18}O$. Linkspinen. Sesquiterpen. |
| 37 b. | „ „ „ | Lorbeerblätteröl | 0,924 (20) | 158 | Cineol $C_{10}H_{18}O$. Linkspinen $C_{10}H_{16}$. |
| 37 c. | Ocotea-Arten | Guayana-Lorbeeröl | 0,864 (13,3) | .... | Pinen $C_{10}H_{16}$. |
| 38. | Nectandra Puchury N. M. | Pichurimöl | ........ | .... | Sauerstoffhaltige Körper. Fettsäuren. |
| 39. | Laurus Sassafras L. | Sassafrasöl | 1,06—1,09 (15) | 221—231 | Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ (90%). Safren $C_{10}H_{16}$ (10%). |
| 40. | Cinnamomum aromaticum Nees | Kassiaöl | 1,05—1,07 (15) | 252—255 | Zimmtaldehyd $C_9H_8O$ (70 bis 90%). Zimmtsäure $C_9H_8O_2$. Zimmtacetat $C_{11}H_{12}O_2$. |
| 41. | C. zeylanicum Breyn | Ceylonzimmtöl | 1,02—1,06 | 220—240 | Ebenso; außerdem Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (4 bis 8%). |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| 42 a. | C. zeylanicum Breyn . . . | Zimmtblätteröl . . | 1,053 | . . . . | Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (90%). Terpen $C_{10}H_{16}$ (10%). |
| 42 b. | ? . . . | Zimmtwurzelöl . . | . . . . . . . | . . . . | Eugenol (50 bis 70 %). Safrol $C_{10}H_{10}O_2$. Benzoësäureester. |
| 43. | C. Kiamis Nees? . . . . | Massoyrindenöl . . | 1,05 (10) | 200—300 | Eugenol (80 %). Pinen. Limonen. Dipenten $C_{10}H_{16}$. |
| 44. | C. Culilawan Nees . . . . | Kulilawanöl | | | |
| 45. | Lindera sericea Bl. . . . . | Kuromojiöl | | | |
| 46 a. | Laurus Camphora L. . . . | Japanisch. Kampheröl | 0,9—0,92 oder 0,96—0,97 | 175 oder 240—300 | Terpene, Sesquiterpen, Kampherarten. |
| 46 b. | Dryobalanops Camphora C. . | Borneokampheröl . . | 0,95 | 180—300 | Terpen, Sesquiterpen, Kampher $C_{14}H_{23}O$. |
| 47. | Oreodaphne Californica . . | Californ. Lorbeeröl . | 0,94 (11) | 167—260 | Terpinol $C_{20}H_{34}O$. Umbellol $C_8H_{12}O$. |
| 48. | Laurus Benzoïn L. . . . | Spicewoodöl . . . | 0,855—0,923 | 160—300 | Kohlenwasserstoffe. Methylsalicylat $C_8H_8O_3$ (9 bis 10). |
| 49. | ? . . . | Porakotorindenöl . . | 0,93 (15) | 78—250 | Parakoten $C_{11}H_{18}$. Parakotol $C_{15}H_{24}O$ und $C_{28}H_{40}O_2$. |
| XV. | Myristicaceae. | | | | |
| 50. | Myristica moschata Thunbg. | Muskatblütenöl . . | 0,89—0,95 | 175—200 | Pinen $C_{10}H_{16}$. Dipenten. Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$ (22 %). Myristicinsäure $C_{14}H_{28}O_2$. |
| 51. | „ „ . | Muskatnußöl . . . | 0,88—0,95 | 171—172 | Terpene $C_{10}H_{16}$. Cymol $C_{10}H_{14}$. Myristikol $C_{10}H_{16}O$. |
| XVI. | Anonaceae. | | | | |
| 52. | Cananga odorata H. et Th. . | Ylang-Ylangöl . . | 0,947—0,974 | 160 | Benzoësäureester. Phenol. Aldehyd oder Keton. |
| XVII. | Magnoliaceae. | | | | |
| 53. | Illicium anisatum Lour. . . | Sternanisöl . . . | 0,976—0,98 | . . . . | Anethol $C_{10}H_{12}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Safrol $C_{10}H_{10}O_2$. |
| 54. | Illicium religiosum . . . . | Shikimiöl . . . . | 1,006 | . . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$. Anethol $C_{10}H_{12}O$ (25%). Safrol. |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| XVIII. | Monimiaceae. | | | | |
| 55. | Boldoa fragrans Gay | Boldoblätteröl | 0,918 | 175—300 | Terpene. Sauerstoffhaltige Körper. |
| 56. | Atherosperma moschata R. Br. | Austral. Sassafrasöl | 1,04 | 224 | |
| XIX. | Ranunculaceae. | | | | |
| 57. | Nigella sativa L. | Schwarzkümmelöl | ...... | .... | Terpen $C_{10}H_{16}$. Körper $C_{20}H_{24}O$. |
| XX. | Cruciferae. | | | | |
| 58 a. | Lepidium ruderale L. | Mauerkressenöl | >1 | .... | Schwefelhaltig. |
| 58 b. | Lepidium sativum L. | Gartenkressenöl | ...... | 226,5 | Phenylessigsäurenitril $C_8H_7N$ (75 %). |
| 58 c. | Lepidium latifolium L. | Pfefferkrautöl | >1 | | |
| 59. | Nasturtium officinale L. | Brunnenkressenöl | 1,0014 (18) | 120—280 | Phenylpropionsäurenitril $C_9H_9N$. |
| 60. | Cochlearia officinalis L. | Löffelkrautöl | >1 | 159—163 | Isobutylsenföl $C_5H_9NS$. |
| 61. | Cochlearia Armoracia L. | Meerrettichöl | 1,01 | .... | Allylsenföl $C_4H_5NS$. |
| 62. | Thlaspi arvense L. | Täschelkrautöl | ...... | .... | Allylsulfid $C_6H_{10}S$. Allylsenföl $C_4H_5NS$. |
| 63 a. | Sinapis nigra L. | Senföl | 1,006—1,012 | 148 | Allylsenföl $C_4H_5NS$. Cyanallyl $C_4H_5N$. |
| 63 b. | Sinapis alba L. | Weißsenföl | ...... | .... | Paraoxybenzylsenföl $C_8H_7ONS$. |
| 64. | Raphanus sativus L. | Rettichöl | >1 | .... | Schwefelhaltig. |
| 65. | Erysimum alliaria L. | Knoblauchhederichöl | ...... | .... | Allylsenföl $C_4H_5NS$. Allylsulfid $C_6H_{10}S$. |
| XXI. | Canellaceae. | | | | |
| 66. | Canella alba Murr. | Kanellaöl | <1 | .... | Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$. Cineol $C_{10}H_{18}O$. Weitere sauerstoffhaltige Körper. |
| XXII. | Ternströmiaceae. | | | | |
| 67. | Thea chinensis Sims. | Theeöl | <1 | | |
| XXIII. | Dipterocarpeae. | | | | |
| 68. | Dipterocarpus turbinatus | Gurjunöl | 0,918 | 255—256 | Diterpen $C_{20}H_{32}$ oder Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| XXIV. | Tiliaceae. | | | | |
| 69. | Tilia grandi-, parvifolia Ehrh. | Lindenblütenöl. | | | |
| XXV. | Geraniaceae. | | | | |
| 70. | Pelargonium L'Herit. | Geraniumöl | 0,891—0,899 | 216—222 | Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$. |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| XXVI. | Tropaeolaceae. | | | | |
| 71. | Tropaeolum majus L. . . . | Kapuzinerkressenöl . | 1,0146 (18) | 226 | Phenylessigsäurenitril $C_8H_7N$. |
| XXVII. | Rutaceae. | | | | |
| 72. | Ruta graveolens L. . . . | Rautenöl . . . . | 0,84—0,91 (18) | 170—245 | Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$. Terpen $C_{10}H$ Kampher $C_{10}H_{18}O$. |
| 73. | Diosma betulina . . . . . | Bukkublätteröl . . . | . . . . . . . | . . . . | Diosphenol $C_{10}H_{16}O_2$. |
| 74. | Pilocarpus pennatifolius . . | Jaborandiblätteröl . | 0,875 | 178—290 | Limonen $C_{10}H_{16}$. |
| 75. | Galipea officinalis Hanc. . . | Angosturarindenöl . | 0,956 (15) | | |
| XXVIII. | Aurantiaceae. | | | | |
| 76. | Citrus vulgaris Risso . . . | Neroliöl . . . . . | 0,889 (11) | 173—180 | Limonen $C_{10}H_{16}$ (99 %). Aurade. |
| 77 a. | Citrus vulgaris Risso . . . | Bitteres Pomeranzenschalenöl . . . . | 0,83—0,86 | 175—177 | Limonen $C_{10}H_{16}$. Körper $C_{20}H_{30}O_3$ (2,8 %). Myristikol $C_{10}H_{16}O$ (0,3 %). |
| 77 b. | Citrus Aurantium Risso . . | Süßes Pomeranzenschalenöl . . . . | 0,84—0,85 (20) | 174—180 | |
| 78. | Citrus Bigaradia . . . . . | Mandarinenöl . . . | . . . . . . . | 178 | Limonen $C_{10}H_{16}$. |
| 79. | Citrus-Arten . . . . . . | Petitgrainöl . . . | 0,87—0,88 | . . . . | Limonen $C_{10}H_{16}$. |
| 80. | Citrus Bergamia Risso . . | Bergamottöl . . . | 0,85—0,89 | 165—190 | Limonen $C_{10}H_{16}$. Kohlenwasserstoff. Dipenten $C_{10}H_{16}$. Bergapten $C_{11}H_{10}O_4$. |
| 81. | Citrus Limetta Risso . . . | Limettöl . . . . . | 0,88—0,93 | 170 | Limonen $C_{10}H_{16}$. Terpinol $C_{10}H_{18}O$. Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$. Diterpen $C_{20}H_{32}$. |
| 82. | Citrus Limonum Risso . . | Citronenöl . . . . | 0,85—0,87 | 177—250 | Limonen $C_{10}H_{16}$. Pinen $C_{10}H_{16}$ (1,67 %). Cymol $C_{10}H_{14}$. Cineol $C_{10}H_{18}O$? Citral ($C_{10}H_{16}O$? 7,5 %.) |
| 83. | Citrus medica Risso . . . | Cedroöl . . . . . | 0,85—0,87 | . . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| 84. | Citrus Lumia Risso . . . | Süßes Limonenöl . | . . . . . . . | 130—180 | Limonen $C_{10}H_{16}$. |
| XXIX. | Polygalaceae. | | | | |
| 85. | Polygala Senega L. . . . | Senegawurzelöl . . | . . . . . . . | . . . . | Baldriansäureester. Methylsalicylat $C_8H_8O_3$. |
| XXX. | Simarubaceae. | | | | |
| 86. | Xanthoxylum Hamiltonianum | Evodiaöl . . . . | 0,84 | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| XXXI. | Burseraceae. | | | | |
| 87. | Balsamea Myrrha Engl. | Myrrhenöl | 1,0189 (7,5) | 266 | $C_{10}H_{14}O$ (Karvol oder Thymol?) |
| 88. | Boswellia Carteri Burtw. | Weihrauchöl | 0,866 (24) | 160—170 | Linkspinen $C_{10}H_{16}$. Dipenten? Sauerstoffhaltiger Körper. |
| 89. | Icica Icicariba? | Elemiöl | 0,82—0,83 | 166—176 | Dipenten $C_{10}H_{16}$. Phellandren $C_{10}H_{16}$. Polyterpene. Sauerstoffhaltige Körper. |
| 90 a. | Icica altissima? } | Linaloëöl | 0,87 | 200 | $C_{10}H_{16}O$? } Likarenhydrat $C_{10}H_{18}O$? |
| 90 b. | Elaphrium graveolens Knuth? } | Likariöl | 0,868 | 198 | $C_{10}H_{18}O$? } |
| XXXII. | Anacardiaceae. | | | | |
| 91. | Pistacia Lentiscus L. | Mastixöl | . . . | 155—166 | Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| XXXIII. | Vitaceae. | | | | |
| 92. | Vitis vinifera L. | Drusenöl | . . . | . . . | Aethylcaprinat $C_{12}H_{24}O_2$. Aethylcaprylat $C_{10}H_{20}O_2$. |
| XXXIV. | Euphorbiaceae. | | | | |
| 93. | Croton Eluteria Beun. | Kaskarillöl | 0,91—0,94 | 180 | Kohlenwasserstoffe. Sauerstoffhaltige Körper. |
| XXXV. | Umbelliferae. | | | | |
| 94. | Cicuta virosa L. | Wasserschierlingöl | . . . | . . . | aus Samen: Cuminol $C_{10}H_{12}O$. Cymol $C_{10}H_{14}$. Aus Wurzel: Cicuten $C_{10}H_{16}$. |
| 95. | Pastinaca sativa L. | Pastinaköl | 0,87 (17,5) | 244 | Oktylbutyrat $C_{12}H_{24}O_2$. Propionsäureester. |
| 96 a. | Heracleum sphondylium L. } | Herakleumöl } | 0,864 (20) | 190—270 | Oktylacetat $C_{10}H_{20}O_2$ (60 %). Andere Ester. |
| 96 b. | Heracleum giganteum L. } | | . . . | 130—250 | Hexylbutyrat $C_{10}H_{20}O_2$. Oktylacetat $C_{10}H_{20}O_2$. |
| 97. | Pimpinella anisum L. | Anisöl | 0,98—0,995 | 222—228 | Anethol $C_{10}H_{12}O$ (80 b :95 %). Terpen? |
| 98. | Pimpinella Saxifraga L. | Pimpinillenöl | 0,959 (15) | 240—300 | |
| 99. | Foeniculum officinale All. | Fenchelöl | 0,94—1,00 | 190—225 | Anethol $C_{10}H_{12}O$ (60 bis 70 %). Phellandren, Rechtspinen, Dipenten $C_{10}H_{16}$. |
| 100. | Phellandrium aquaticum L. | Wasserfenchelöl | 0,852 (15) | . . . | Phellandren $C_{10}H_{16}$. |
| 101. | Anethum graveolens L. | Dillöl | 0,89 (15,5) | . . . | Limonen $C_{10}H_{16}$ (60 %). Karvol $C_{10}H_{14}O$ (10 %). |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| 102. | Carum Carvi L. | Kümmelöl | 0,88—0,97 | 193—198 | Limonen $C_{10}H_{16}$ (35 bis 55 %). Karvol $C_{10}H_{14}O$ (45 bis 65 %). |
| 103. | Carum Ajowan Benth. | Ajowanöl | 0,896 (12) | 160—220 | Thymen $C_{10}H_{16}$ (30 bis 40 %). Thymol $C_{10}H_{13}O$. Cymol $C_{10}H_{14}$ (15 bis 20 %). Karvakrol $C_{10}H_{14}O$. |
| 104. | Cuminum Cyminum L. | Römisch-Kümmelöl | 0,973 (13,4) | 170—230 | Cuminol $C_{10}H_{12}O$ (77 %). Cymol $C_{10}H_{14}$ (23 %). |
| 105. | Petroselinum sativum L. | Petersilienöl | 1,052 | 160—290 | Terpen $C_{10}H_{16}$. Apiol $C_{12}H_{14}O_4$. |
| 106. | Athamanta Oreoselinum Mönch. | Bergpetersilienöl | 0,843 | 163 | Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| 107. | Apium graveolens L. | Sellerieöl | 0,881 | | |
| 108 a. | Angelica Archangelica L. | Engelwurzelöl | aus Wurzel: 0,875 (0) | 160—175 | Terpen $C_{10}H_{16}$ (75 %). Polyterpene. |
| 108 b. | „ „ „ | Engelwurzelöl | aus Samen: 0,855 (0) | 176—280 | Terpen $C_{10}H_{16}$ Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$. Oxymyristinsäure $C_{14}H_{28}O_3$. |
| 109. | Levisticum officinale Koch | Liebstocköl | 0,935 | | |
| 110. | Ferula Sumbul Hook fil. | Moschuswurzelöl | 0,954 (15) | | Angelikasäure $C_5H_8O_2$. Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$. Umbelliferon $C_9H_6O_3$? |
| 111. | Dorema Ammoniacum Don. | Ammoniakharzöl | 0,891 (15) | 250—290 | |
| 112. | Ferula Narthex Boiss. | Asafoetidaöl | 0,915 | 135 | Allylsulfid $C_6H_{10}S$. Allyldisulfid $C_6H_{10}S_2$. Blaues Oel. |
| 113. | Ferula galbaniflua Boiss. | Galbanumöl | 0,84—0,96 | 161—170 | Rechtspinen $C_{10}H_{16}$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 114. | Ferula Opoponax L. | Opoponaxöl | 0,901 (15) | 200—300 | |
| 115 a. | Daucus Carota L. | Möhrenöl | aus Wurzel: 0,886 (11) | | |
| 115 b. | „ „ „ | „ | aus Früchten: 0,883 (20) | 100—240 | Rechtspinen $C_{10}H_{16}$. — $C_{10}H_{18}O$ (40 %; Cineol?). |
| 116. | Imperatoria Ostruthium L. | Meisterwurzöl | 0,877 (15) | 170—220 | Kohlenwasserstoff. Terpenhydrate. Angelikaaldehyd $C_5H_8O$? |
| 117. | Coriandrum sativum L. | Korianderöl | 0,871—0,872 (15) | 150—200 | Koriandrol $C_{10}H_{18}O$. |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| XXXVI. | Saxifragaceae. | | | | |
| 118. | Liquidambar orientale Mill. | Storaxöl . . . . | . . . . . . . . | . . . . | Styrol $C_8H_8$. Zimmtsäureester. |
| XXXVII. | Myrtaceae. | | | | |
| 119 | Melaleuca Leucadendron L. | Kajeputöl . . . . | 0,89—0,98 | 175—252 | Cineol $C_{10}H_{18}O$ (67 %). Terpen $C_{10}H_{16}$. Terpilenol $C_{10}H_{18}O$. Aldehyde, Ester, Polyterpene. |
| 120. | Myrtus Cheken . . . . . | Chekenblätteröl . . | . . . . . . . . | . . . . | Pinen $C_{10}H_{16}$ (75%). Cineol $C_{10}H_{18}O$ (25%). |
| 121. | Myrtus Pimenta L / Myrtus acris etc. . . . | Nelkenpfefferöl . . | 1,03—1,05 | . . . . | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (30 bis 67 %). Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (33 bis 70 %). |
| 122. | Pimenta acris Wight . . . | Bayöl . . . . . | 0,97—0,98 (15,5) | 160—250 | Pinen, Dipenten $C_{10}H_{16}$ (60 bis 70 %). Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (30 bis 40 %). |
| 123. | Myrtus communis L. . . . | Myrtenöl . . . . | 0,91 (16) | 160—240 | Rechtspinen, Dipenten $C_{10}H_{16}$. Cineol $C_{10}H_{18}O$. Kampher. |
| 124 a. | Eucalyptus globulus Labill.. | Gew. Eukalyptusöl . | 0,904—0,921 | 170—190 | Cineol $C_{10}H_{18}O$ (50 bis 70 %). Rechtspinen $C_{10}H_{16}$. Fettsäurealdehyd. |
| 124 b. | Eucalyptus amygdalina L . | Austr. Eukalyptusöl . | 0,874—0,897 | 159—250 | Phellandren $C_{10}H_{16}$. Cineol $C_{10}H_{18}O$. |
| 124 c. | E. maculata var. citriodora Hérit . . . . . . . | Schönminzöl . . . | 0,873—0,905 | 209—220 | Citronellon ($C_{10}H_{18}O$? 75%) |
| 124 d. | E. Backhousia . . . . . . | . . . . . . . . | 0,9 | 223—233 | Citral $C_{10}H_{16}O$. |
| 125 a. | Caryophyllus aromaticus L. | Nelkenöl. . . . . | 1,04—1,07 | 247 | Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (90 %). Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 125 b. | „ „ „ | Nelkenstielöl . . . | 1,009—1,063 (15) | . . . . | Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| XXXVIII. | Rosaceae. | | | | |
| 126. | Rosa-Arten . . . . . . . | Rosenöl . . . . . | 0,83—0,89 | 229 | Elaeopten (66 bis 88 %). Stearopten (12 bis 34 %). Gemisch von Kohlenwasserstoffen). |
| 127. | Spiraea ulmaria L. . . . . | Spiräaöl . . . . | . . . . . . . . | . . . . | Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Kampher. |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| XXXIX. | Drupaceae. | | | | |
| 128. | Amygdalus communis L. var. amara | Bittermandelöl | 1,04—1,07 | 180 | Benzaldehyd $C_7H_6O$ (76 %). Mandelsäurenitril $C_8H_7NO$ (24 % ?). |
| 129 a. | Prunus Laurocerasus L. | Kirschlorbeeröl | . . . | . . . | Wie bei Bittermandelöl. |
| 129 b. | Prunus virgiania | Kirschbaumrindenöl | 1,05 (15) | . . . | Benzaldehyd $C_7H_6O$. Blausäure HCN. |
| XL. | Papilionaceae. | | | | |
| 130. | Myroxylon Peireirae Baill. | a) Perubalsamöl | 1,12 (6,25) | . . . | a) Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2$. Benzylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2$. Styracin $C_{18}H_{16}O_2$. |
| | | b) desgl. extrahiert | . . . | . . . | b) Benzylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2$. |
| | | c) Oel aus den Blättern | 0,874 | | |
| | | d) Oel aus dem Holze | 0,892 | | |
| 131. | Toluifera Balsamum L. | Tolubalsamöl | . . . | . . . | Cinnamein $C_{16}H_{14}O_2$. Benzoesäure $C_7H_6O_2$. Tolen $C_{10}H_{16}$. |
| XLI. | Caesalpiniaceae. | | | | |
| 132. | Copaïfera-Arten | Kopaivabalsamöl | 0,88—0,96 | 245—275 | Diterpen $C_{20}H_{32}$. Diterpenhydrat $C_{60}H_{98}O$. Oxydationsprodukte. |
| XLII. | Ericaceae. | | | | |
| 133 a. | Gaultheria procumbens L. | Wintergrünöl | 1,18—1,1835(15°) | 200—222 | Methylsalicylat $C_8H_8O_3$ (99,7 %). Gaultherylen $C_{10}H_{16}$ (0,3 %). |
| 133 b. | Andromeda Leschenaultii | Andromedaöl | | | |
| 134. | Ledum palustre L. | Porschöl | . . . | . . . | Ledumkampher $C_{15}H_{26}O$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| XLIII. | Oleaceae. | | | | |
| 135. | Syringa vulgaris L. | Spanischfliederöl | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| XLIV. | Convolvulaceae. | | | | |
| 136. | Convolvulus scoparius L . | Rosenholzöl . . . | 0,9064 (15,5) | . . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$ (80 %). |
| XLV. | Labiatae | | | | |
| 137. | Thymus vulgaris L. . . . | Thymianöl . . . . | 0,87—0,94 | 170—180 | Thymen $C_{10}H_{16}$. Thymol $C_{10}H_{14}O$ (15 %). Cymol $C_{10}H_{14}$. |
| 138. | Monarda punctata L. . . . | Pferdeminzöl . . . | . . . . . . . | . . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$ (50 %). Thymol $C_{10}H_{14}O$ (20 bis 30 %). Oxydationsprodukte. Kampher. Ester. |
| 139. | Thymus serpyllum L. . . . | Quendelöl . . . . | 0,89—0,92 | . . . . | Cymol $C_{10}H_{14}$. Thymol $C_{10}H_{14}O$. Karvakrol $C_{10}H_{14}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$.? |
| 140. | Mentha piperita L. . . . . | Pfefferminzöl . . . | 0,84—0,96 | 188—212 | Menthen $C_{10}H_{18}$ (45 bis 80 %). Menthol $C_{10}H_{20}O$ (20 bis 55 %). Aldehyd. Keton. Menthon $C_{10}H_{18}O$. |
| 141. | Mentha viridis L. . . . . | Grünminzöl . . . | 0,9142 | . . . . | Karvol $C_{10}H_{14}O$. Menthen $C_{10}H_{16}$ Harz. |
| 142. | Mentha crispa L. . . . . | Krauseminzöl . . . | 0,93—0,98 | 200—230 | Karvol $C_{10}H_{14}O$ (25 bis 50 %) |
| 143. | Mentha Pulegium L. . . . | Poleyöl . . . . . | 0,93—0,94 | 182—230 | $C_{10}H_{16}O$. |
| 144. | Hedeoma pulegioïdes Pers . | Hedeomaöl . . . . | 0,93—0,94 | 150—280 | Sauerstoffhaltige Körper. Säuren. Ester.? |
| 145. | Melissa officinalis L. . . . | Melissenöl . . . . | 0,85—0,98 | | |
| 146. | Lavandula vera D. C. . . . | Lavendelöl . . . . | 0,87—0,94 | 186—192 | Kampher (65 %). Terpen $C_{10}H_{16}$ (25 %). Harz (10 %). |
| 147. | Lavandula spica D. C. . . | Spiklavendelöl . . | 0,87—0,96 | 166—186 | Terpen $C_{10}H_{16}$ (35 bis 70 %). Cineol, Kampher (20 bis 55 %). Harz (10 %). |
| 148. | Rosmarinus officinalis L. . | Rosmarinöl . . . | 0,88—0,92 | 150—260 | Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (80 %). Borneol $C_{10}H_{18}O$. Kampher $C_{10}H_{16}O$ (9,5 bis 12,4 %). Cineol $C_{10}H_{18}O$. |
| 149. | Ocymum Basilicum L. . . | Basilikumöl . . . | . . . . . . . | . . . . | Basilikumkampher $C_{10}H_{22}O_3$. |
| 150. | Pogostemon Patchouly Pell. | Patschuliöl . . . . | 0,95—1,01 | 282—294 | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Patschulikampher $C_{15}H_{26}O$. |
| 151. | Salvia officinalis L. . . . . | Salbeiöl . . . . | 0,86—0,92 | 135—195 | Salviol $C_{10}H_{16}O$. Pinen $C_{10}H_{16}$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Cymol $C_{10}H_{14}$. Cineol $C_{10}H_{18}O$. Salbeikampher $C_{10}H_{16}O$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 152. | Hyssopus officinalis L . . | Ysopöl . . . . . | 0,89—0,99 | 142—163 | |
| 153. | Origanum vulgare L . . . | Dostenöl . . . . | 0,87—0,91 | 161 | Kampher. Terpen. Phenol (0,1 %). |
| 154. | O. hirtum Koch; smyrnaeum B . . . . . . . | Kretischdostenöl . . | 0,95—0,98 | . . . . | Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ (50 bis 80 %) Terpen $C_{10}H_{16}$. Cymol $C_{10}H_{14}$. |

| Nr. | Familie, Art. | Name des Oeles. | Dichte. | Siedepunkt. | Chemische Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|---|---|
| 155. | Origanum Majorana L. | Majoranöl | 0,89—0,92 | 163 | Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| 156 a. | Satureja hortensis L. | Bohnenkrautöl | 0,898 (15) | . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$ (50 %). Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ (30 %) Cymol $C_{10}H_{14}$ (20 %). |
| 156 b. | Satureja montana | Bohnenkrautöl | 0,7394 (17) | . . . | Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ (35 bis 40 %). Phenol. Terpene. |
| XLVI. | Verbenaceae. | | | | |
| 157. | Verbena triphylla Hérit | Verbenaöl | 0,89—0,896 | 221 | |
| XLVII. | Caprifoliaceae | | | | |
| 158. | Sambucus nigra L. | Hollunderöl | . . . | . . . | Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| XLIX. | Valerianaceae. | | | | |
| 159 a. | Valeriana officinalis L. | a) Baldrianöl | 0,94—0,97 | 120—400 | Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Bornylester. Bornyläther $C_{20}H_{34}O$. Pinen $C_{10}H_{16}$ (25 %). Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$ (5 %). |
| 159 b. | „ var. angustifolia | b) Kessowurzelöl | 0,996 (15) | 170—305 | Linksborneol $C_{10}H_{18}O$. Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Bornylester. Kessylacetat $C_{16}H_{26}O_3$. Aldehyd. Fettsäure. Pinen. Dipenten. Sesquiterpen? Blaues Oel. |
| L. | Compositae. | | | | |
| 160. | Anthemis nobilis L. | Römischkamillenöl | . . . | 160—210 | Isobutylangelikat $C_9H_{16}O_2$. Amylangelikat $C_{10}H_{18}O_2$. Amyltiglinat $C_{10}H_{18}O_2$. Kohlenwasserstoff. Ester. Anthemol $C_{10}H_{16}O$. Angelikasäure $C_5H_8O_2$? |
| 161. | Matricaria Chamomilla L. | Kamillenöl | 0,92—0,95 | 105—300 | Kamillol $C_{10}H_{16}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Blaues Oel. |
| 162. | Matricaria Parthenium L. | Mutterkrautöl | 0,89—0,97 | 150—220 | Matrikariakampher $C_{10}H_{16}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. |
| 163. | Artemisia maritima L. | Wurmsamenöl | 0,93 (16) | 175—220 | Cineol $C_{10}H_{18}O$. Terpen $C_{10}H_{16}$. Propionate oder Aceton. Sauerstoffhaltige Körper. |
| 164 a. | Artemisia vulgaris L. | Beifußöl | | | |
| 164 b. | Artemisia glacialis Luc. | Alpenbeifußöl | 0,964 | 195—310 | |
| 165. | Artemisia Dracunculus L. | Esdragonöl | 0,94—0,95 | 200—206 | Anethol $C_{10}H_{12}O$. Kohlenwasserstoff. |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 166 | Artemisia Absynthium L. | Wermutöl | 0,88—0,94 | 180—205 | Absynthol $C_{10}H_{16}O$. Terpen. Kohlenwasserstoff. Blaues Oel. |
| 167 a. | Achillea Millefolium L. | Schafgarbenöl | 0,85—0,92 | | |
| 167 b. | Achillea nobilis L | Edelschafgarbenöl | 0,97—0,98 | | |
| 167 c. | Achillea moschata D. C. | Ivaöl | 0,934 (15) | 170—260 | Ivaol $C_{12}H_{20}O_3$. Harz. |
| 167 d. | Achillea ageratum L. | . . . . . . . . | 0,849 (24) | 165—182 | Körper $C_{26}H_{44}O_3$. |
| 168. | Erigeron canadense L. | Erigeronöl | 0,85—0,87 | 176 | Limonen $C_{10}H_{16}$. Harz. |
| 169. | Tanacetum vulgare L. | Rainfarnöl | 0,923 (15) | 192—280 | Tanacetol $C_{10}H_{16}O$ (70 %). Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$ (26 %). Terpen $C_{10}H_{16}$ (1 %). Harz. Aepfelsäure $C_4H_6O_5$? |
| 170. | Arnica montana L. | a) Arnikablütenöl | 0,9 | | |
| | | b) Arnikawurzelöl | 0,98—1,01 | 214—263 | Thymohydrochinonmethyläther $C_{12}H_{18}O_2$ (80 %). Phlorylbutyrat $C_{12}H_{16}O_2$ (20 %). Phlorolmethyläther $C_9H_{12}O$. |
| 171. | Inula Helenium L | Alantöl | . . . . | . . . . | Alantol $C_{10}H_{16}O$. Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$. |
| 172. | Carlina acaulis L | Eberwurzelöl | 1,03 (18) | 265—300 | Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (12 %). |
| LI. | Santalaceae. | | | | |
| 173. | Santalum album L. | Santelholzöl | 0,95—0,98 | 210—340 | Santalal $C_{15}H_{24}O$. Santalol $C_{15}H_{26}O$. |
| LII. | Aristolochiaceae. | | | | |
| 174. | Aristolochia Clematitis L. | Osterluzeiöl | 0,9 | | |
| 175. | Aristolochia Serpentaria Jacq. | Schlangenwurzelöl | | | |
| 176 a. | Asarum Europaeum L. | Haselwurzöl | 1,046 | 170—300 | Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2$. Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (4,5 %). Asaron $C_{12}H_{16}O_3$. |
| 176 b. | Asarum Canadense | Kanadisches Asarumöl | . . . . | . . . . | Asarol $C_{10}H_{18}O$. Fettsäureasarolester. Asaren $C_{10}H_{16}$. |
| | Familie unbekannt. | | | | |
| 177. | Meum athamanticum Jacq. | Bärwurzelöl | | | |
| 178. | Turnera | Damianblätteröl | . . . . | 250—310 | Blaues Oel. |
| 179. | ? | Dilemblätteröl | 0,96 | 250—300 | |
| 180. | Erechthitis hieracifolia | Feuerkrautöl | 0,85—0,86 | 179—190 | Terpene $C_{10}H_{16}$. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. |
| 181. | ? | Moschuskörneröl | 0,9 (25) | | |
| 182. | Osmitopsis asteriscoides | Osmitopsisöl | 0,931 (15) | 176—208 | Cineol $C_{10}H_{18}O$. |

d) Versuch einer chemischen Einteilung der flüchtigen Oele.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde (S. 2) ist es nicht wohl möglich, eine genügende und dabei übersichtliche Anordnung der ätherischen Oele nach ihren chemischen Bestandteilen in Gruppen auszuführen. Immerhin wird der folgende Versuch einer Einteilung zeigen, in welcher Weise eine solche Anordnung auf Grund der chemischen Zusammensetzung etwa geschehen könnte. Da gilt es zunächst, eine Verständigung über den Begriff „Hauptbestandteil eines flüchtigen Oels“ zu treffen. Man kann darunter sowohl den für den äußeren Charakter des Oels, seinen Geruch und Geschmack, seiner Wirkung oder Verwendung wesentlichsten Anteil verstehen, wie auch den prozentisch vorwiegend vorhandenen. So wäre z. B. im ersten Sinne genommen der Hauptbestandteil des Thymianöls das Thymol, wie wohl davon nur etwa 15 Prozent im Oele vorhanden sind; der prozentischen Menge nach würde dagegen das Thymen als Hauptbestandteil zu bezeichnen sein. Im folgenden soll nun stets die letztere Auffassung beibehalten werden, wonach also, wie auch sonst in der Chemie, als Hauptbestandteil derjenige angesehen wird, welcher im größten gewichtsprozentischen Betrage vorhanden ist.

Die alte Einteilung in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige, schwefelhaltige, stickstoffhaltige ätherische Oele kann natürlich nicht als genügend angesehen werden; doch ist sie selbstverständlich in der folgenden Gruppierung mit enthalten. Diese neue Einteilung, die übrigens in minder vollkommener Weise schon von Maier gegeben wurde, gründet sich dagegen auf die Natur der Bestandteile im allgemeinen unter Hervorhebung des Hauptbestandteils. Sie wird also etwa folgende Gesichtspunkte zu beachten haben:

1. Kohlenwasserstoffhaltige Oele. a) Hauptbestandteil Kohlenwasserstoff. b) Nebenbestandteil Kohlenwasserstoff.
2. Alkoholhaltige Oele. a) Hauptbestandteil Alkohol u. s. w., wie bei 1.
3. Phenolhaltige Oele u. s. w.

Es ist selbstverständlich, daß hier Wiederholungen unvermeidlich sind, da selten ein Oel einheitlich zusammengesetzt ist. Für die eigentliche Gruppierung würden also nur die Hauptbestandteile maßgebend sein, auf welche daher vor allem in der Folge Rücksicht genommen werden soll; dagegen wird in jeder Gruppe noch zusammenfassend angeführt, in welchen Oelen der betreffende Bestandteil noch vorkommt, wenn auch nicht als Hauptbestandteil. Die Zahlen beziehen sich stets auf die Nummer des betreffenden Oels in der vorangehenden Tabelle.

### 1. Gruppe: Hauptbestandteil ein Kohlenwasserstoff.

a) Nicht aromatische Kohlenwasserstoffe: 8f. Abieten: Heptan $C_7H_{16}$ (Kommen auch vor in: 126. Rosenöl.)

b) Pinen $C_{10}H_{16}$. Vergl. S. 123.
18. Kalmusöl. — 37c. Guayana Lorbeeröl. — 50. Muskatblütenöl. — 120. Chekenblätteröl. — 122. Bayöl.
Linkspinen: 8a Französisches Terpentinöl. — 9. Edeltannenöl. — 10. Fichtennadelöl. — 88. Weihrauchöl. — 148. Rosmarinöl.
Rechtspinen: 8b. Amerikanisches Terpentinöl. — 113. Galbanumöl. — 115b. Möhrenöl.

(Pinen kommt auch vor in: 2. Wachholderbeerenöl. — 8c. Russisches Terpentinöl. — 11. Latschenkiefernöl. — 37. Lorbeeröl. — 43. Massoyrindenöl. — 82. Citronenöl. — 99. Fenchelöl. — 123. Myrtenöl. — 124a. Gewöhnliches Eukalyptusöl. — 151. Salbeiöl. — 159. Baldrianöl — 176a. Haselwurzöl.)

c) Limonen $C_{10}H_{16}$. Vergl. S. 121.

76. bis 84. Oele der Aurantiaceen (Citrusarten). — 101. Dillöl. — 102. Kümmelöl. — 168. Erigeronöl.

(Kommt auch vor in: 10. Fichtennadelöl — 43. Massoyrindenöl. — 74. Jaborandiblätteröl.)

d) Dipenten $C_{10}H_{16}$. Vergl. S. 124.

89. Elemiöl. — 122. Bayöl.

(Kommt auch vor in: 8a—c. Terpentinöl. — 10. Fichtennadelöl. — 22. Kardamomenöl. — 43. Massoyrindenöl. — 50. Muskatblütenöl. — 80. Bergamottöl. — 99. Fenchelöl. — 123. Myrtenöl. — 159b. Kessowurzelöl.

e) Phellandren $C_{10}H_{16}$. Vergl. S. 125.

89. Elemiöl. — 100. Wasserfenchelöl. — 124b. Australisches Eukalyptusöl.

(Kommt auch vor in: 24 Kurkumaöl. — 32a. Pfefferöl. — 99. Fenchelöl.)

f) Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Vergl. S. 125.

6. Cedernholzöl. — 21. Jngweröl. — 30. Hanföl. — 33a. Betelöl. — 35. Kubebenöl. — 68. Gurjunöl. — 121. Pimentöl. — 150. Patschuliöl.

(Kommt auch vor in: 4. Radiöl. — 5. Sadebaumöl. — 11. Latschenkiefernöl. — 33b. Betelöl. — 37a. Lorberbeerenöl. — 46. Kampheröl. — 113. Galbanumöl. — 125. Nelkenöl. — 134. Porschöl. — 151. Salbeiöl. — 172. Eberwurzelöl. — 180. Erechthitisöl.)

g) Diterpen $C_{20}H_{32}$. Vergl. S. 125.

29. Pappelknospenöl. — 68. Gurjunöl. — 132. Kopaivabalsamöl.

(Kommt auch vor in: 81. Limettöl).

h) Unbekannte Terpene $C_{10}H_{16}$.

7. Sequojaöl. — 26a. Birkentheeröl. — 33a. Betelöl. — 51. Muskatnußöl. — 54. Shikimiöl. — 57. Schwarzkümmelöl. — 83. Cedroöl. — 91. Mastixöl. — 94. Wasserschierlingöl. — 103. Ajowanöl. — 105. Petersilienöl. — 106. Bergpetersilienöl. — 108. Engelwurzöl. — 136. Rosenholzöl. — 137. Thymianöl. — 138. Pferdeminzöl. — 140. Pfefferminzöl. — 147. Spiklavendelöl. — 156a. Saturejaöl.

(Kommen auch in einer sehr großen Anzahl anderer flüchtiger Oele als Nebenbestandteil vor, welche aufzuzählen zwecklos wäre.)

(Terpene als Nebenbestandteil. Das Sylvestren in 8c. Russisches Terpentinöl und 11. Latschenkiefernöl; das Terpinen in 22. Kardamomenöl; Polyterpene in 89. Elemiöl, 108a. Angelikaöl und 119. Kajeputöl.)

i) Cymol $C_{10}H_{14}$. Vergl. S. 122.

139. Quendelöl.

(Kommt auch vor in: 21. Jngweröl. — 51. Mußkatnußöl. — 82 Citronenöl. — 94. Wasserschierlingöl. — 103. Ajowanöl. — 104. Römischkümmelöl. — 137. Thymianöl. — 151. Salbeiöl. — 154. Kretischdostenöl. — 156a. Saturejaöl.)

k) Anderweite Kohlenwasserstoffe.

48. Spicewoodöl. — 118. Storaxöl.

(Unbekannte Kohlenwasserstoffe auch in 49. Porakotorindenöl. — 80. Bergamottöl. — 93. Kaskarillöl. — 116. Meisterwurzöl. — 126. Rosenöl. — 160. Römischkümmelöl. — 165. Esdragonöl. — 166. Wermutöl.)

## 2. Gruppe: Hauptbestandteil ein Alkohol.

a) Borneol $C_{10}H_{18}O$. Ergibt mit $KHSO_4$ direkt Kamphen u. s. w. Vergl. S. 97, 127.

31. Hopfenöl. — 159. Baldrianöl.
(Auch vorhanden in: 72. Rautenöl. — 148. Rosmarinöl.)

b) Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Vergl. S. 129.
22. Kardamomenöl. — 159. Baldrianöl.
(Kommt auch vor in: 81. Limettöl.)

c) Isomere des Borneols $C_{10}H_{18}O$ (sobald dieselben nicht entschieden als Nichtalkohole erkannt sind).
19a. Citronellaöl. — 19b. Geraniumöl. — 70. Echtes Geraniumöl. — 117. Korianderöl. —
(Auch vorhanden in: 140. Pfefferminzöl. — 169. Rainfarnöl. — 176b. Kanadisches Asarumöl.)

d) Cineol $C_{10}H_{18}O$. Ist kein Alkohol, jedoch dem Borneol isomer, weshalb es hier angeschlossen werden soll. Vergl. S. 130. 37. Lorbeeröl. — 66. Kanellaöl. — 119. Kajeputöl. — 124. Eukalyptusöl. — 147. Spiklavendel. — 163. Wurmsamenöl. — 182. Osmitopsisöl.
(Auch vorhanden in: 20. Galgantöl. — 82. Citronenöl. — 120. Chekenblätteröl. — 123. Myrtenöl. — 148. Rosmarinöl. — 151. Salbeiöl.)

e) Menthol $C_{10}H_{20}O$ (Alkohol). Vergl. S. 129.
140. Pfefferminzöl. Ein Isomeres in 19a. Citronellaöl.

### 3. Gruppe: Hauptbestandteil ein Phenol.

a) Thymol $C_{10}H_{14}O$. Vergl. S. 129.
103. Ajowanöl. — 139. Quendelöl. — Ein Isomeres in 87. Myrrhenöl.
(Auch in 137. Thymianöl. — 138. Pferdeminzöl.)

b) Karvakrol $C_{10}H_{14}O$. Vergl. S. 129.
154. Kretischdostenöl. — 156. Saturejaöl. — Ein Isomeres in 24. Kurkumaöl
(Auch in 103. Ajowanöl. — 139. Quendelöl.)
(Phenole finden sich auch in: 27. Buchenteeröl. — 33a. Betelöl. — 52. Ylang-Ylangöl. — 73. Bukkublätteröl. — 153. Dostenöl.

### 4. Gruppe: Hauptbestandteil ein Phenoläther.

a) Anethol $C_{10}H_{12}O$ (Allylphenolmethyläther). Vergl. S. 130.
97. Anisöl. — 99. Fenchelöl. — 165. Esdragonöl.
(Kommt auch vor in: 53. Sternanisöl. — 54. Shikimiöl.)

b) Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (Dioxyallylbenzolmonomethyläther). Vergl. S. 130.
42a, b. Zimmtblätter- und -wurzelöl. — 43. Massoyrindenöl. — 66. Kanellaöl. — 121. Pimentöl. — 125. Nelkenöl. — Ein Isomeres in 33b. Betelöl.
Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2$ in 176a. Haselwurzöl.
Eugenol findet sich auch in: 41. Ceylonzimmtöl. — 122. Bayöl.)

c) Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ (kein Aether, aber zum Eugenol in Beziehung stehend) S. 130.
39. Sassafrasöl. —
(Auch in: 42b. Zimmtwurzelöl. — 53. Sternanisöl. — 54. Shikimiöl.)
(Phenoläther kommen noch vor in: 156. Haselwurzöl. — 170. Arnikawurzelöl. — 176. Asarumöl.)

### 5. Gruppe: Hauptbestandteil ein Aldehyd oder Keton.

a) Aldehyd. Bilden mit saurem schwefligsaurem Alkali schwer lösliche krystallinische Verbindungen; reduzieren Silber aus seinen Verbindungen; oxydieren sich leicht zu Säuren. Vergl. S. 131.
40. Zimmtkassiaöl. — 41. Ceylonzimmtöl. — 94. Wasserschierlingöl. — 104. Römischkümmelöl. — 127. Spiräaöl. — 128. Bittermandelöl. — 129. Kirschlorbeer- und Kirschbaumrindenöl. — 170. Arnikawurzelöl.
(Aldehyde kommen auch vor in: 52. Ylang-Ylangöl. — 116. Meisterwurzöl. — 119. Kajeputöl. — 124. Eukalyptusöl — 140. Pfefferminzöl. — 159b. Kessowurzelöl.)

b) Ketone. Im Verhalten den Aldehyden ähnlich; Ketone, welche die Methylgruppe enthalten, bilden leicht die Verbindung mit $KHSO_3$. Bei der Oxydation liefern Ketone verschiedene niedrigere Säuren. Vergl. S. 131, 132.
72. Rautenöl.
(Auch vorhanden in: 81. Limettöl. — 140. Pfefferminzöl. — 163. Wurmsamenöl.)

c) Kampher $C_{10}H_{16}O$ und seine Isomere. Der Kampher ist ein Keton, was jedoch nicht alle isomere Verbindungen sind. Dieselben führen verschiedene Namen, wie Thujol, Myristikol, Salviol u. s. w. Ueber Kampher vergl. S. 132.
Kampher: 46a. Kampheröl. — 143. Poleyöl. — 146. Lavendelöl. — 147. Spiklavendelöl. — 153. Dostenöl. —
(Auch in 151. Salbeiöl.)
Thujol: 1. Lebensbaumöl.
Citral: 124d. Oel von Eucalyptus Backhousia.
Salviol: 151. Salbeiöl.
Kamillol: 161. Kamillenöl.
Matrikariakampher: 162. Mutterkrautöl.
Absynthol: 166. Wermutöl.
Tanacetol: 169. Rainfarnöl.
Alantol: 171. Alantöl.
(Ferner als Nebenbestandteile: Myristikol in 51. Muskatnußöl und 77 Pomeranzenschalenöl. — Likarenhydrat in 90. Linaloëöl. — Salbeikampher in 151. Salbeiöl. — Anthemol in 160. Römischkamillenöl.)
d) Karvol $C_{10}H_{14}O$, ein Keton. Vergl. S. 134.
102. Kümmelöl. — 141. Grünminzöl. — 142. Krauseminzöl.
(Auch enthalten in: 101. Dillöl. — Das isomere Kurkumol in 24. Kurkumaöl.)

## 6. Gruppe: Hauptbestandteil eine Kampherart von unbekannter Konstitution.

Es werden noch eine Reihe von Verbindungen verschiedenster Zusammensetzung als Kampherarten bezeichnet, über deren Zugehörigkeit zu der einen oder andern Klasse von organischen Körpern nichts näheres bekannt ist oder deren Konstitution man nicht kennt. Dieselben sind zum Teil wesentliche Bestandteile flüchtiger Oele. In Frage kommen die folgenden:
a) Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{24}, H_2O = C_{15}H_{26}O$.
134. Porschöl. — 150. Patschuliöl. — 155. Majoranöl.
(Kommt auch vor in: 6. Cedernholzöl. — 35. Kubebenöl. — 173. Santelholzöl.)
b) Anderweite Kampherarten.
167c. Ivaöl (Ivaol $C_{12}H_{20}O_3$) — 173. Santelholzöl (Santalol $C_{15}H_{24}O$. — Eine isomere Verbindung auch in 49. Porakotorindenöl). —
(Ferner kommen Kampherarten vor in: 2. Wachholderbeerenöl $C_{10}H_{16}O, H_2O$. — 34. Matikoöl $C_{12}H_{20}O$. — 47. Kalifornisches Lorbeeröl $C_8H_{12}O$ und $C_{20}H_{34}O$. — 49. Parakotorindenöl $C_{15}H_{24}O$. — 80. Bergamottöl $C_{11}H_{10}O_4$. — 105. Petersilienöl $C_{12}H_{14}O_4$. — 149. Basilikumöl $C_{10}H_{22}O_3$. — 167c. Ivaöl $C_{12}H_{20}O_3$.)

## 7. Gruppe: Hauptbestandteil eine Säure.

Vergl. S. 131.
16. Veilchenwurzelöl. — 171. Alantöl (ein Säurenhydrid).
(Säuren sind enthalten in: 19b. Lemongras und indisch Geraniumöl. — 38. Pichurimöl. — 40. Kassiaöl. — 50. Macisöl. — 70. Geraniumöl. — 108b. Angelikasamenöl. — 110. Moschuswurzelöl. — 131. Tolubalsamöl. — 144. Hedeomaöl. — 159. Baldrianöl.

## 8. Gruppe: Hauptbestandteil ein Ester.

Die Ester liefern bei der Behandlung mit Laugen das Alkalisalz der Säure und den freien Alkohol. Vergl. S. 134
26b. Birkenrindenöl. — 92. Drusenöl. — 95. Pastinaköl. — 96. Herakleumöl — 133. Wintergrünöl. — 159. Baldrianöl. — 160. Römischkamillenöl.
(Ester kommen noch vor in: 40. Kassiaöl. — 41. Zimmtöl. — 42b. Zimmtwurzelöl. — 48. Spicewoodöl. — 52. Ylang-Ylangöl. — 85. Senegawurzelöl. — 118. Storaxöl. — 119. Kajeputöl. — 130. Perubalsamöl. — 131. Tolubalsamöl. — 138. Pferdeminzöl. — 163. Wurmsamenöl. — 170. Arnikawurzelöl. — 176b. Kanadisches Asarumöl.)

## 9. Gruppe: Hauptbestandteil ein Nitril.

Nitrile werden durch starke Mineralsäuren oder Laugen in fette Säuren und Ammoniak, durch naszierenden Wasserstoff in Amine verwandelt. Vergl. S. 134.

58b. Gartenkressenöl. — 59. Brunnenkressenöl. — 71. Kapuzinerkressenöl. — (Mandelsäurenitril findet sich in 128. Bittermandelöl.)

**10. Gruppe: Hauptbestandteil eine Schwefelverbindung.**

a) Sulfide. In Frage kommen Allylsulfid und Vinylsulfid. Vergl. S. 135.
Allylsulfid: 12. Knoblauchöl. — 13. Zwiebelöl. — 112. Asafoetidaöl. (Auch in 62. Täschelkrautöl. — 65. Knoblauchhederichöl.)
Vinylsulfid: 14. Bärlauchöl.

b) Senföle. Es kommen Allyl-, Isobutyl- und Paraoxybenzylsenföl vor. Vergl. S. 135.
60. Löffelkrautöl. — 61. Meerrettichöl. — 63. Senföl.
(Senföle auch in: 62. Täschelkrautöl. — 65. Knoblauchhederichöl.)

74 ätherische Oele lassen sich nicht mit Sicherheit oder überhaupt nicht eingruppieren, was ungefähr 40 Prozent der hier besprochenen Oele ausmacht. Es sind dies:

Flüchtige Oele mit unbekanntem Hauptbestandteil: 2. Wachholderbeeren-, 4. Radi-, 5. Sadebaum-, 8c—e. verschiedene Terpentinöle, 11. Latschenkiefern-, 46. Kampher-, 49. Parakotorinden-, 53. Sternanis-, 62. Täschelkraut-, 65. Knoblauchhederich-, 85. Senegawurzel-, 110. Moschuswurzel-, 116. Meisterwurz-, 118. Storax-, 123. Myrten-, 130. Perubalsam-, 131. Tolubalsam-, 176b. Kanadisches Asarum- und endlich 180. Feuerkrautöl.

Flüchtige Oele mit ungenügend oder gar nicht bekannter Zusammensetzung. 3. Wachholderholz-, 15. Jonquillen-, 17. Safran-, 19c. Vetiver-, 20. Galgant, 23. Paradieskörner-, 25. Zittwer-, 27. Buchenteer-, 28. Gagel-, 32. Pfeffer-, 34. Matiko-, 36. mexikanisches Traubenkraut-, 38. Pichurim-, 44. Kulilawan-, 45. Kuromoji-, 52. Ylang-Ylang-, 55. Boldoblätter-, 56. australisches Sassafras-, 58a. Mauerkressen-, 64. Rettich-, 67. Thee-, 69. Lindenblüten-, 73. Bukkublätter-, 74. Jaborandiblätter-, 75. Angosturarinden-, 86. Evodia-, 87. Myrten-, 90. Linaloë-, 93. Kaskarill-, 98. Pimpinell-, 107. Sellerie-, 109. Liebstock-, 111. Ammoniakharz-, 114. Opoponax-, 115a. Möhrenwurzel-, 135. spanisch Flieder-, 144. Hedeoma-, 145 Melissen-, 149. Basilikum-, 152. Ysop-, 157. Verbena-, 158. Hollunder-, 164. Beifuß-, 167. Schafgarben-, 170a Arnikablüten-, 172. Eberwurzel-, 174. Osterluzei-, 175. Schlangenwurzel-, 177. Bärwurzel-, 178. Damianblätter-, 179. Dilemblätter-, 181. Moschuskörneröl.

Aus der angeführten Einteilung kann man allerdings unter Umständen für die Analyse Nutzen ziehen; auch erleichtert sie den Ueberblick über die vielgestaltige Zusammensetzung der flüchtigen Oele. Sie der Besprechung der ätherischen Oele zu Grunde zu legen, erscheint aber unangezeigt, zumal sich in vielen Fällen der Hauptbestandteil des Oels nicht nennen läßt, auch mit der Art der Gewinnung, dem Pflanzenteile, dem Alter des Rohmaterials u. s. w. wechselt. Ohne deshalb die Bedeutung einer chemischen Klassifizierung der ätherischen Oele zu unterschätzen, haben wir doch vorgezogen, ihre Besprechung nach der botanischen Abstammung ihrer Mutterpflanzen anzuordnen.

## Drittes Kapitel.

# Untersuchung der flüchtigen Oele.

Bei der Untersuchung der ätherischen Oele kommen zweierlei Absichten in Frage. Es kann sich nämlich erstens darum handeln, zu finden, welches flüchtige Oel vorliegt, und zweitens beabsichtigt sein, die Reinheit oder etwaige Verfälschungen eines Oels nachzuweisen. Die zweite Untersuchungsrichtung muß zuerst verfolgt werden, denn ehe man sich nicht von der Reinheit des Oeles überzeugt hat, wird man im allgemeinen auch die Art desselben nicht festzustellen vermögen. Praktisch liegt der Fall freilich gewöhnlich einfacher, da es sich ja fast stets um ein benanntes ätherisches Oel handeln wird und somit nur dessen Reinheit zu konstatieren übrig bleibt.

In jedem Falle ist zu beachten, was O. Wallach über die Prüfung ätherischer Oele sagt (Chemiker Ztg. 12, 1888, Rep. S. 322). Die meisten Untersuchungsmethoden geben keine zuverlässigen Resultate, weil ihre Prinzipien der Wissenschaftlichkeit entbehren. Ehe sich aber zuverlässige Methoden ausarbeiten lassen, mit deren Hilfe man ein sicheres Urteil über die Reinheit und Echtheit eines Oeles gewinnen kann, müssen zwei Vorbedingungen erfüllt werden: erstens muß man die chemischen Bestandteile der ätherischen Oele in ihrem chemischen Verhalten genau kennen und durch genügend einfache Reaktionen sicher nachweisen können; und zweitens muß festgestellt werden, innerhalb welchen Grenzen bei zuverlässig echten Oelen die Mengen der einzelnen Bestandteile je nach Herkunft und Jahrgang schwanken. Leider ist man durchaus noch nicht in der Lage, diesen beiden Bedingungen selbst nur in einer größeren Anzahl von Fällen zu genügen, und so werden die folgenden Mitteilungen (— eine Nachprüfung der Methoden war dem Verfasser nur in wenigen Fällen möglich —), zumal sie sehr kurz gefaßt werden müssen, nur dem geschickten und wissenschaftlich erfahrenen Analytiker Nutzen bringen können. In der Hand des Laien würden die meisten Methoden voraussichtlich nur zu Trugschlüssen führen.

1. Untersuchung eines reinen Oeles. Hierbei muß man sich im allgemeinen der über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der flüchtigen Oele gemachten Angaben bedienen, zu denen sich eine Reihe von Reaktionen gesellen, welche man auch behufs der Entdeckung von Verfälschungen anwendet und die in der Folge aufgeführt werden. Planchon hat eine Tabelle über die qualitative Untersuchung der ätherischen Oele gegeben, die zwar nicht vollständig ist, aber immerhin zeigt, welche Hilfsmittel man zu einer solchen Prüfung heranziehen muß und die wir daher hier wiederholen (nach Piesse, chimie des parfums, p. 121).

### A. Das flüchtige Oel ist leichter als Wasser.

I. Feste Substanz, bei 175° schmelzend . . . . . . . . . . Kampher.
II. Oele, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearopten abscheiden.
1. Linksdrehend. Das Stearopten schmilzt bei 25°. Klar in Schwefelsäure löslich . . . . . . . . . . . . . . . Rosenöl.

2. Inaktiv. Das Stearopten schmilzt bei 10°. Mit Schwefelsäure zwei Schichten, wovon nur die eine flüssig . . . Anisöl.
3. Rechtsdrehend. Das Stearopten schmilzt bei 5°. Mit Schwefelsäure fast klare Lösung . . . . . . . . . . Fenchelöl.

III. Ueber 0° flüssige ätherische Oele.
1 Mit Jod Explosion und violette Dämpfe.
a) An der Luft leicht verharzend; in Alkohol ziemlich schwer löslich . . . . . . . . . . . . . . . . . Koniferenöle.
b) Nur langsam verharzend.
α) Rechtsdrehend.
Flüssig, löst Santelholzrot . . . . . . . . . Aurantiaceenöl
Dickflüssig, löst Santelrot nicht . . . . . . . . Macisöl.
β) Linksdrehend.
Saure Reaktion, in 1 Vol. Alkohol löslich . . . . Lavendelöl.
Neutrale Reaktion, in 12 bis 15 Vol. Alkohol löslich. Origanumöl.
2. Mit Jod Erwärmung und mitunter rote Dämpfe.
a) Saure Reaktion.
α) Schwach sauer, blau oder grün . . . . . . . . Schafgarbenöl.
β) Farblos oder braun.
Linksdrehend, mit Schwefelsäure trübe Lösung . . Majoranöl.
Inaktiv, charakteristischer Geruch, mit Schwefelsäure schwach getrübt, mit Salpetersäure rotviolett . . . Baldrianöl.
b) Neutrale Reaktion.
α) In Alkohol schwer löslich . . . . . . . . . Salbeiöl.
β) In Alkohol in jedem Verhältnis löslich.
Rechtsdrehend
Farblos oder gelblich, an der Luft sich verdickend, löst und reduziert Fuchsin . . . . . . . . . Kümmelöl.
Gelbbraun bis braunrot, dickflüssig . . . . . . . Kalmusöl.
Linksdrehend.
Flüssig, durchdringender Geruch . . . . . . . . Rosmarinöl.
Dickflüssig, gewürzhafter Geruch . . . . . . . Kubebenöl.
3 Jod löst sich ohne bemerkliche Reaktion auf.
a) Blau oder grüngefärbtes Oel.
α) Blau, kampherartiger Geruch . . . . . . . . Kamillenöl.
β) Grün, rechtsdrehend, in Luft sich verdickend . . . Wermutöl.
γ) Gewöhnlich grün, inaktiv . . . . . . . . Kajeputöl.
b) Farblos oder gelbbraun.
α) Scheidet unter 0° Stearopten ab . . . . . . . . Rautenöl.
β) Mehrere Grade unter 0 noch flüssig.
Rechtsdrehend.
Saure Reaktion, mit Schwefelsäure schwach trübe, auf Zusatz von Alkohol klare Lösung . . . . . . Kümmelöl.
Mit Schwefelsäure trübe hell gelbrote Mischung, auf Zusatz von Alkohol pfirsichblütfarben . . . . . Eukalyptusöl.
Linksdrehend.
Saure Reaktion, verdickt sich an der Luft . . . Pfefferminzöl.
Neutrale Reaktion, kampherartiger Geruch . . . Thymianöl.

**B. Das flüchtige Oel ist schwerer als Wasser.**

I. Saure Reaktion.
1. In 30 Teilen Wasser löslich, siedet bei 180° . . . . . Bittermandelöl.
2. Geruch angenehm, Geschmack mild, kocht bei 200 bis 222° Wintergrünöl.

II. Neutrale Reaktion
1. Linksdrehend.
Mit Schwefelsäure sich blau färbend . . . . . Nelkenöl.
2 Inaktiv.
Dickflüssig, mit Schwefelsäure trüb und braun . . Zimmtöl.
3. Rechtsdrehend.
Dickflüssig, angenehmer Geruch . . . . . . . . Sassafrasöl.

Es leuchtet das Unvollkommene dieser Zusammenstellung ohne weiteres ein. Bei einer gewissenhaften Untersuchung wird man sich daher auf eine

eingehende chemische Prüfung einlassen müssen, welche auf Gewinnung und Untersuchung einzelner Fraktionen des Oeles, von möglichst konstantem Siedepunkte zu begründen wäre. Insoweit unser Buch hierüber näheres mitzuteilen berufen ist, ist dies bereits geschehen.

2. Untersuchung eines verfälschten Oeles. Viele der hier anzuführenden Methoden sind auch für reine Oele mit Nutzen verwendbar. In der Hauptsache kann man physikalische und chemische Methoden unterscheiden. Die physikalischen Methoden gründen sich auf Bestimmung von Dichte, Siedepunkt, Brechungsindex, Drehungsvermögen und dem spektroskopischen Verhalten der betreffenden Oele, wozu noch Löslichkeitsprüfungen kommen (sowohl auf Löslichkeit des Oeles, z. B. in Alkohol, wie auf Löslichkeit anderer Körper, z. B. Fuchsin, im Oele). Die chemischen Methoden sind sehr vielgestaltig, in der Hauptsache aber auf Anwendung der Reagentien Jod, Brom, Chlor, Halogenwasserstoff-, Schwefel-, Salpetersäure u. s. w. zurückzuführen. Viele von diesen sogenannten chemischen Methoden sind in Wahrheit nur rein empirische Proben ohne wissenschaftlichen, selbst praktischen Wert. Für den sehr genauen Kenner ätherischer Oele kommt noch die Prüfung auf Geruch und Geschmack hinzu, an sich die einfachste, aber für den Analytiker im allgemeinen wegen Mangel an Uebung nicht ausführbar.

Die Verfälschungen der flüchtigen Oele geschehen durch billigere ätherische Oele, durch Weingeist, Chloroform, fette Oele, durch Terpene, Benzol u. s. w. Auch ist mitunter auf einen Wassergehalt der flüchtigen Oele Rücksicht zu nehmen.

a) Prüfung auf Wasser. Nach G. Leuchs: Zusatz des doppelten Volumens Benzin, worauf Trübung durch Wassertröpfchen auftritt (Journ. f. prakt. Chemie 114, 1873, S. 159). Besser noch 3 bis 5 faches Volumen Petroleumäther mit $D = 0{,}67$ bis 0,675 (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 609). Nach J. Kulinsky: 15 bis 20 Tropfen Oel; erbsengroßes Stück Tannin, welches bei Gegenwart von Wasser zerfließt (Chem. Centralblatt (3) 16, 1885, S. 307).

b) Prüfung auf Alkohol. Nach Oberdörffer: 8 bis 15 g Oel auf einen Teller, ein kleines Glas mit 0,25 bis 0,5 g Platinschwarz in das Oel stellen und auf das Glas einen Streifen blaues Lackmuspapier legen, das Ganze mit einer oben durch einen Tubus offenen Glasglocke überdecken. Alkohol verdunstet, wird zu Essigsäure oxydiert, welche das Lackmus rot färbt (Archiv d. Pharm. 73, 1853, S. 1). — Nach Dragendorff: Natrium bewirkt bei Gegenwart von Weingeist sofortige Wasserstoffentwickelung, wird an die Oberfläche gehoben; weiße Trübung tritt ein, die später wieder verschwindet; das Oel färbt sich gelbbraun (Wiecks deutsche Gewerbezeitung 28, 1863, S. 362). — Nach C. Puscher: diese Methode ist auf die Löslichkeit des Fuchsins in Alkohol begründet, während viele ätherische Oele das Fuchsin nicht lösen. Da dies aber doch eine stattliche Anzahl thun, muß man nach dem Vorschlag von J. Frank den Alkohol erst bei 100 bis 110° abdestillieren, das Destillat mit $K_2CO_3$ neutralisieren und bei möglichst niedriger Temperatur rektifizieren. 5 cm des Destillates in ein 10 mm weites Reagensglas ohne Befeuchtung des oberen Teiles der Innenwand einfüllen, an letztere etwa 1 cm vom Oele entfernt, Fuchsinstäubchen bringen und die Flüssigkeit erwärmen, bis die Wände beschlagen. Ist Alkohol vorhanden, so bilden sich rote Ringe um die Fuchsinstäubchen, herrührend von Auflösung (Dtsch. Industrieztg. 1866, S. 68. — 1867, S. 15, 176. — 1868, S. 66) — Nach A Drechsler: 3 bis 6 Tropfen Oel in einer flachen Porzellanschale mit 2 bis 3 Tropfen Lösung aus 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ und 10 Teile $HNO_3$ mit $D = 1{,}3$ versetzen. Bei Gegenwart von Alkohol tritt nach einiger Zeit stechender Geruch von Aethylnitrit auf (Chemik. Ztg. 1878, S. 270). — Quantitativer Nachweis des Alkohols. Nach P. Carles durch Ausschütteln mit Wasser im graduierten Gasrohre unter Bestimmung der Volumenzunahme des Wassers (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 33). — Nach H. Hager: In einen graduierten Cylinder (8 bis 10 cm lang, 7 bis 9 mm weit) bringt man zuerst 3 bis 4,5 ccm Glycerin, dann vorsichtig 2 bis 3 ccm ätherisches Oel und notiert den Stand beider

Schichten. Dann schüttelt man 5 Minuten kräftig um und läßt eine Stunde stehen. Zeigt sich noch eine trübe Mittelschicht, so erwärmt man auf 50°. Jetzt liest man wiederum ab. Das Glycerin hat allen Alkohol aufgenommen (nur bei sauren Oelen auch saure Bestandteile). Bei Oelen, die sich in 70 prozentigem Weingeist lösen, muß die Glycerinschicht doppelt so hoch sein, wie die Oelschicht. Die Dichte des Glycerins soll 1,215 bis 1,23 sein (Pharm. Ztg. 1888, S. 649). — Zu empfehlen sind die Methoden von Puscher-Frank und von Hager.

c) Prüfung auf Chloroform. 15 Tropfen des Oeles mit 1 g Alkohol (90 Prozent) und 40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure vermischt, ein Stück Zink eingeworfen, worauf man an einem warmen Orte die Wasserstoffentwickelung zu Ende gehen läßt. Mit dem gleichen Volumen Wasser ausschütteln, abscheiden, filtrieren. Das Filtrat mit Salpetersäure ansäuren, worauf Silbernitrat bei Gegenwart von Chloroform im Oel Chlorsilberfällung gibt (Seifenfabrikant 8, 1888, S. 364).

d) Prüfung auf Benzol. Man destilliert das Benzol ab, führt es in Nitrobenzol und Anilin über und oxydiert letzteres mit Chlorkalk zu einem blauvioletten Farbstoff (Post, chem. techn. Analyse 1. Bd., 2 Aufl.).

e) Prüfung auf fettes Oel. Das einfachste Mittel, ein fettes Oel im ätherischen Oele zu erkennen, ist: einen Tropfen des Oeles auf Papier (Filterpapier) zu bringen und im Wasserbade verdunsten zu lassen. War fettes Oel da, so zeigt das Papier alsdann einen Fettfleck. In manchen Fällen ist auch die Verseifung des Fettes anwendbar; die wässerige Lösung der Seife scheidet beim Versetzen mit Säure Fettsäure aus. (Kochen des flüchtigen Oeles mit Lauge, Ausschütteln mit viel warmem Wasser, Zugabe von Schwefelsäure zum wässerigen Auszug). — Rhien gibt folgendes quantitative Verfahren an. In ein Kölbchen von 200 ccm Inhalt bringt man 100 ccm destilliertes Wasser und 1 bis 15 ccm ätherisches Oel. Das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen geschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Rohr bis auf den Boden des Kölbchens, durch welches man Wasserdampf einleitet. Durch die andere Bohrung führt ein Dampfableitungsrohr in den Liebigschen Kühler. Vor das untere Ende des Kühlrohres kommen kleine Florentiner Flaschen mit cylindrischem Gefäße, welches in Zehntel-Kubikcentimeter geteilt ist. Die Cylinder müssen mit Wasser beschickt werden, bis letzteres durch das Abflußrohr austritt. Das ätherische Oel samt dem Kondenswasser sammelt sich in der Vorlage an und wird der Menge nach in Kubikcentimetern abgelesen. Der Unterschied zwischen den erhaltenen und angewendeten Kubikcentimeter Oel ist auf fettes Oel zu verrechnen. Dauer der Arbeit 10 bis 15 Minuten. Gegenwart von Alkohol würde zu unsicheren Resultaten führen (Polytechn. Centralbl. 38, 1872, S. 1342.

f) Prüfung auf Terpentinöl. — Nach G. S. Heppe: In sauerstoffhaltigen und schwefelfreien Oelen läßt sich Terpentinöl durch Nitroprussidkupfer nachweisen. Ein kleines Stück des Salzes wird mit etwas ätherischem Oele im Reagensglase bis zum Sieden erhitzt, worauf man Absitzen läßt. Bei reinem Oel wird das Nitroprussidkupfer schwarz, braun oder grau, das überstehende Oel dunkler gefärbt. War Terpentinöl zugegen, so erscheint der Absatz grün oder blaugrün, das Oel farblos oder schwach gelb (Dingl. polyt. Journ. 144, 1857, S. 309). Nitroprussidkupfer ist $CuFe(CN)_5(NO)$. — Nach H. Hager, sog. Guajakmethode: Wird Terpentinöl oder terpentinölhaltiges ätherisches Oel mit Guajakharz in fein gepulvertem Zustande bis fast zum Sieden erhitzt, so zeigt es dunkelviolette Farbe. Die Ursache hierzu ist eine Ozonwirkung. Man kann drei Klassen von Oelen unterscheiden, solche die zur Ozonbildung Neigung haben, solche, die das Terpentinöl besonders in der Wärme direkt zur Ozonbildung anregen, und solche, welche sich bei einem Gehalte an Terpentinöl indifferent gegen Guajakharz verhalten. Hager hat eine ausführliche Arbeit über dieses Thema veröffentlicht (Chemische Reaktionen zum Nachweise des Terpentinöles in den ätherischen Oelen, Berlin 1885), auf welche hier verwiesen werden muß. Neuerdings hat er hierzu Verbesserungsvorschläge gemacht, welche kurz erwähnt werden sollen: 1) In einen Cylinder gibt man 0,6 bis 1 g frisch zerriebenes Guajakharz (Resina Guajaci nativa sive nataralis, daher Nativguajakharz genannt), kocht mit 10 bis 20 Tropfen Aethylalkohol auf, fügt 5 bis 10 Tropfen Amylalkohol, 20 bis 30 Tropfen ätherisches Oel, 1 ccm Benzol hinzu und macht die ganze Probe zum Vergleich noch einmal, aber unter Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Terpentinöl. Das Tageslicht ist von den Proben fern zu

halten. — 2) 10 Tropfen Oel, 2 ccm Guajaktinktur und 10 Tropfen Amylalkohol, sowie in gleicher Weise eine Kontrollprobe mit Zusatz von 2 Tropfen reinem Terpentinöl. Ist die Färbung in beiden Röhren von gleicher Art, so liegt Verfälschung mit Terpentinöl vor. Das Sonnenlicht ist auszuschließen. Guajaktinktur: 3 g frisch gepulvertes Guajakharz; 1,25 g frisch gepulvertes gereinigtes Guajakharz (Resina Guajaci alcohole depurata); 120 ccm Benzol. Die Lösung muß ganz allmählich im Dunklen ausgeführt werden; nie ist zu schütteln, sondern stets bloß kreisend zu bewegen. Absitzen lassen, dekantieren. — Zur weiteren Sicherung wird die Probe nochmals mit Nativguajaktinktur wiederholt: 10 Tropfen Oel, 2 ccm Tinktur, 10 Tropfen Amylalkohol, für die Controllprobe noch 2 Tropfen Terpentinöl. Nur bei gleichzeitigem Eintritt der Blaufärbung darf auf Terpentinöl geschlossen werden. Nativguajaktinktur: 4 g frisch gepulvertes Nativharz, 120 ccm Benzol; wie oben zu behandeln. — Unter Umständen muß die Reaktion durch Zugabe von weiteren 10 Tropfen Amylalkohol, auch durch Erwärmen bis 50° befördert werden (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 594).

g) Prüfung auf fremde flüchtige Oele. Zu diesem Zwecke sind die verschiedensten Proben vorgeschlagen worden, ohne daß man stets mit Sicherheit durch Anwendung einer einzelnen Methode den beabsichtigten Zweck zu erreichen vermöchte. Es seien hier die wichtigsten einzelnen Verfahren in Kürze aufgeführt.

Jodprobe, Jodzahl. In ein Uhrglas bringt man 0,19 g trockenes Jod, darauf 4 bis 6 Tropfen ätherisches Oel und beobachtet nun das Verhalten. Es können auftreten: Verpuffung und Erwärmung unter Ausstoßung von Dämpfen, geringere Erwärmung und schwächere Dampfbildung, Ausbleiben jeder Reaktion. Auch die Beschaffenheit des Rückstandes ist zu beachten. Verpuffung zeigen z. B. altes Wermutöl, Orangeblütenöl, Pomeranzenschalenöl, altes Kümmelöl, Citronenöl, Lavendelöl, Majoranöl, Origanumöl, Sadebaumöl, Spiklavendelöl, Terpentinöl; keine Reaktion geben frisches Wermutöl, Bittermandelöl, Arnikawurzelöl, Kajeputöl, Nelkenöl, Kamillenöl, Kassiaöl, Petersilienöl, Rautenöl, Sassafrasöl, Senföl, Thujaöl, Thymianöl u. s. w. Das Verfahren ist sehr unsicher. — Besser ist die Jodadditionsmethode von Hübl. 0,1 bis 0,2 g des ätherischen Oeles werden in 10 ccm Chloroform gelöst, worauf man 25 ccm Jodlösung hinzufügt und 3 bis 4 Stunden stehen läßt. (Sollte völlige Entfärbung eintreten, so müßte man abermals Jodlösung hinzufügen.) Dann setzt man 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung zur Mischung, verdünnt mit 150 ccm Wasser und läßt so lange titrierte Natriumhyposulfitlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine Minute lang farblos bleibt. Die verbrauchte Jodlösung wird auf Jod pro 100 Teile Oel berechnet, welcher Wert die Jodzahl bildet. Jodkalium- und Jodlösung müssen im Verhältnis 15 : 25 stehen. — Jodlösung: 50 g Jod und 60 g Sublimat ($HgCl_2$) in 1 l Alkohol (fuselfrei) auflösen und 12 Stunden stehen lassen. Vor jedem Versuch ist der Titer festzustellen. — Natriumhyposulfitlösung: 24 g unterschwefeligsaures Natrium in 1 l Wasser. — Jodkaliumlösung: 10 g Jodkalium auf 100 g Lösung; stets frisch bereitet. — Titerstellung: 3,874 g Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$) werden in 1 l Wasser gelöst. 20 ccm dieser Lösung werden mit 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure versetzt. 10 ccm der Bichromatlösung machen genau 0,1 g Jod frei. Die Titration der Natriumhyposulfit- und Jodlösung erfolgt in der gewöhnlichen Weise. (Post, chem. techn. Analyse 1. Bd., 2. Aufl.). Die ätherischen Oele absorbieren nun je nach der Sättigung ihrer Bestandteile verschiedene Jodmengen, so daß man hieraus Schlüsse auf die Art der vorhandenen Oele, oder wenigstens auf das Vorhandensein von Verfälschungen ziehen kann. Nach R. H. Davies zeigen keine oder sehr geringe Jodabsorption: Mandel-, Kassia-, Kamillen-, Zimmt-, Feldkümmel-, Pfeffer-, Senf-, amerikanisches und japanisches Pfefferminz-, und Wintergrünöl; erst langsame, später stärkere Reaktion: englisches Dillöl, Kümmelöl; sofortige, aber schwache Reaktion: Kalmus-, Eukalyptus-, Fichtennadel-, Poley-, Sassafras-, Santelholz- und Frauenminzöl; starke Reaktion: Anis-, Sternanis-, Bergamott-, Kopaivabalsam-, Kubeben-, Fenchel-, Wachholder-, Lavendel-, Citronen-, Majoran-, Rosmarin-, Rauten-, Muskatnuß-, Terpentinöl (Chem. Centralblatt 60, 1889, S. 757).

Freilich zeigt auch die Jodabsorptionsmethode ihre Mängel. Wie R. A. Cripps nachwies, weichen die von verschiedenen Autoren gefundenen Zahlen sehr beträchtlich ab, was durch die verschiedene Länge der Einwirkungszeit, wie durch die Temperatur bedingt ist (Chem. News 60, 1889, p. 236). R. Williams empfiehlt eine konventionelle Einwirkungszeit des Oeles auf die Jodlösung von vier Stunden, nach welcher Zeit

allerdings die Absorption noch nicht beendet ist, aber immerhin wenigstens zur Erkennung von Verfälschungen in vielen Fällen ausreicht. Selbst eine Einwirkungsdauer von 48 Stunden würde keineswegs immer die Beendigung der Reaktion sichern (Chem. News 60, 1880, p. 261). — In der nebenstehenden Tabelle sind die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte über die Jodzahl einiger ätherischer Oele zusammengestellt; nämlich von C. Barenthin (Arch. Pharm. 24, 1887, S. 848), R. H. Davies (Chem. Centralbl. 60, 1889, S. 757), R. Williams (Chem. News 60, 1889, p. 175) und H. W. Snow (Chem. Centralbl. 60, 2, 1889, S. 303).

Jodolprobe. Nach Hirschsohn soll man gewogene Mengen Jodol in ein Rohr mit Zehntelkubikcentimeterteilung bringen und allmählich in kleinen Mengen ätherisches Oel zusetzen, bis klare Lösung erfolgt. Man rechnet dann auf die Menge ätherisches Oel um, welche zur Lösung von 1 g Jodol genügt, und zwar hält man die Temperatur von 15° C. bei den Versuchen ein. Jodol ist Tetrajodpyrrol $C_4H_5NJ_4$. Die Oele der Kompositen zeigen das größte Lösungsvermögen. Auch ist zu bemerken, daß gewisse Oelbestandteile vorwiegend die Lösefähigkeit der Oele bedingen. So wird 1 g Jodol durch 16 ccm Anisöl, aber schon durch 8 ccm anetholfreies Anisöl gelöst. Die übrigen Zahlen siehe nächste Tabelle (Seifenfabrikant 8, 1888, S. 125).

Prüfung mit fünffach Bromjod. Von C. Forney wird die Einwirkung des Jodpentabromids auf ätherische Oele als charakteristisch empfohlen. Man löst 7,73 g Jod in 24,36 g Brom und setzt von diesem Reagens 1 Tropfen zu 6 Tropfen des auf einem Uhrglas befindlichen ätherischen Oeles und vermischt. Es zeigen z. B. Bittermandelöl keine Einwirkung, Kassia- und Wintergrünöl schwache Reaktion, andere Oele starke Einwirkung, zum Teil unter Bildung von Dämpfen. Durch Zugabe von Alkohol wird die Reaktion geschwächt, durch Zugabe von Terpentinöl verstärkt (Chem. Centralbl. (3.) 15, 1884, S. 32).

Bromaddition. Diese Methode wird neuerdings von A. Levallois empfohlen. Gießt man eine wässerige oder alkoholische Bromlösung in Wasser oder Alkohol, in welchem sehr geringe Mengen ätherisches Oel enthalten sind, so wird die Bromlösung augenblicklich entfärbt, bis bei fortgesetztem Bromzusatz ein Punkt auftritt, bei welchem Gelbfärbung der Mischung und Verschwinden des Geruches vom ätherischen Oele bemerkt werden. War die Lösung wässerig, so scheidet sich gleichzeitig ein weißes unlösliches Harz aus, das nach dem Umrühren an den Gefäßwänden kleben bleibt. Die Menge des Bromverbrauches ist proportional zur Menge des gelösten ätherischen Oeles; doch muß eine Korrektion vorgenommen werden: um nämlich 20 bis 30 ccm der Lösung wahrnehmbar zu färben ist ein Bromüberschuß von 0,2 bis 0,3 ccm der Bromlösung nötig. Die Methode eignet sich insbesondere für die Gehaltsbestimmung der Wässer von der Destillation ätherischer Oele. Etwa 1 l dieses Wassers wird aus einem Ballon von 2 l destilliert, dessen Stopfen von einem 1,5 m langen und 20 ccm weiten Rohre durchdrungen wird. Das Rohr ist gegen den Kolben geneigt, dann am Ende mit einem absteigenden Rohre verbunden. Die aus letzterem abfließenden ersten 20 bis 30 ccm Destillat enthalten alles ätherische Oel. Sie werden so lange mit titrierter Bromlösung versetzt, bis schwache Gelbfärbung eintritt, worauf man 0,2 bis 0,3 ccm Bromlösung abzieht, den Rest aber auf Brom verrechnet und hieraus den Gehalt des Wassers findet. Die Titration der Bromlösung erfolgt mit demselben flüchtigen Oele, dessen Destillatwasser man untersuchte (Compt. rend. 99, 1884, p. 977).

Prüfung mit Laugen. Man kann auf ätherische Oele mitunter mit Erfolg das Verfahren der Verseifung anwenden, d. h. ermitteln, wieviel Alkali durch das flüchtige Oel neutralisiert wird. Dabei handelt es sich nicht immer um eine eigentliche Verseifung (Verwandlung eines Esters in Alkalisalz der Säure und Alkohol), sondern oft auch um Neutralisation einer freien Säure, Bildung eines Phenolalkalis u. s. w. Verseifungszahl nennt man die mg Aetzkali, welche auf 1 g ätherisches Oel verbraucht werden. — R. Williams hat die flüchtigen Oele mit einem Ueberschusse von halbnormaler alkoholischer Kalilauge gekocht und dann den Alkaliüberschuß mit halbnormaler Säure zurücktitriert. Den gefundenen Wert hat er in Prozenten vom Oel ausgedrückt, wie die nächste Tabelle zeigt. Im allgemeinen steigt der Kaliverbrauch mit dem Grade der Oxydation. Am sauersten war Bergamottöl (welches Citronensäure enthielt); große Verschiedenheiten je nach dem Alter zeigte z. B. Salbeiöl, insofern nur das alte reich an Salviol und Kampher ist (Chem. News 60, 1889, p. 175). — Nach Kremel beträgt z. B. die Verseifungszahl für Geraniumöl über 40,5, während sie für Rosenöl Null ist (Chemiker Ztg.

| Flüchtiges Oel | Jodzahl nach Barenthin. | Jodzahl nach Snow | Abstammung des Oeles | Jodzahl nach Davies | Abstammung des Oeles | Jodzahl nach Williams |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Anethol | — | — | aus Anisöl | 177,4—182,9 | — | — |
| | | | aus Sternanisöl | 177,8 | | — |
| Anisöl | 164 | 121 | Englisch | 189,7 | Englisch | 185,9—274,4 |
| Baldrianöl | 80 | — | — | — | — | — |
| Bergamottöl | 260 | 345 | Käufliches, 1888 | 276,1 | Englisch | 247,9—283,7 |
| Bittermandelöl | — | — | Englisch | 0 | — | — |
| Cedernholzöl | — | — | — | — | Mitcham | 74,8—78,5 |
| Citronenöl | 285 | — | Prima | 328,3 | Englisch, Mitcham | 320,04 |
| | | | 6 verschiedene Sorten | 340,3—355,1 | Englisch, Mitcham, Hitchin | 353,9—359,7 |
| Citronellaöl | — | — | — | — | Mitcham | 186,3—191,3 |
| Dillöl | — | — | Englisch | 257,1 | — | — |
| Dostenöl | 227 | — | — | — | — | — |
| Eukalyptusöl | 235 | — | — | — | Mitcham, Hitchin | 61,7—110,7 |
| Feldkümmelöl | — | — | Englisch | 254,9 | — | — |
| Fenchelöl | 140 | — | ? 1887 | 158,3 | — | — |
| Kajeputöl | — | — | — | — | Mitcham | 70,9—151,0 |
| Kalmusöl | 155 | — | Käuflich | 181,4 | — | — |
| Kamillenöl | — | — | Englisch | 68,1—72,1 | — | — |
| Kampher | — | — | Käuflich | 0,46 | — | — |
| Kardamomenöl | — | — | Englisch | 139,3 | — | — |
| Kassiaöl | — | — | Käuflich | 159,5 | Mitcham | 71,7—75,1 |
| Kubebenöl | — | — | Englisch | 223,1—226,8 | — | — |
| Kümmelöl | 265 | 233 | ? 1877 | 81,6 | Mitcham | 258,3—263,2 |
| Lavendelöl | 170 | engl. 286 | Englisch | 265,5—273,9 | Mitcham | 230,4—248,6 |
| | | | Französisch Ia | 262,7 | Hitchin | 232,92 |
| | | | Französisch | 294,5 | Französisch | 198,7—237,2 |
| Lemongrasöl | — | — | — | — | Englisch | 223,2—271,5 |
| Limonenöl | — | 343 | — | — | Englisch | 320,2—323 |
| Macisöl | 215 | — | — | — | Englisch | 220,9—224 |

| Flüchtiges Oel | Jodzahl nach Barenthin. | Jodzahl nach Snow | Abstammung des Oeles | Jodzahl nach Davies. | Abstammung des Oeles | Jodzahl nach Williams. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Menthol . . . . . . . . | — | — | — | 0,12 | — | — |
| Muskatnußöl . . . . . | — | — | Englisch 1889 | 308,3 | Englisch | 201,9—206,2 |
| Nelkenöl . . . . . . . . | 270 | 467 | Englisch | 349,5—362,5 | Mitcham | 155,46 |
| | | | aus Stielen | 366,6 | " | 179,83 |
| Orangenöl . . . . . . . | — | 362 | — | — | Englisch | 341,8—347,7 |
| Petersilienöl . . . . . . | — | — | Englisch 1889 | 255,0 | — | — |
| Pfefferminzöl . . . . . | — | 64—179 | Englisch 1887/88 | 49,6—57,7 | — | — |
| | | — | Mitcham 1888 | 81,9 | Mitcham | 36,8—46,4 |
| | | — | Amerikanisch | 121,8—143,9 | Amerikanisch | 53,1—71,7 |
| | | — | Japanisches | 43,5—48,1 | Japanisch | 37,1—56,1 |
| Poleyöl . . . . . . . . | — | — | Käuflich | 188,9 | Englisch | 78,6—85,9 |
| Rautenöl . . . . . . . . | — | — | — | — | " | 121,3—192 |
| Rosmarinöl . . . . . . . | 185 | — | Käuflich | 325,0 | " | 142,4—161,7 |
| Sadebaumöl . . . . . . . | — | — | Käuflich | 279,5 | — | — |
| Salbeiöl . . . . . . . . | 105 | — | — | — | Englisch | 49,7—117,1 |
| Sandelholzöl . . . . . . | — | — | Englisch 1888 | 226,6—233,9 | — | — |
| Sassafrasöl . . . . . . . | — | — | — | — | Englisch | 151—162,7 |
| Sellerieöl . . . . . . . . | — | — | Englisch | 311,6 | — | — |
| Spiklavendel . . . . . . | — | — | — | — | Englisch | 207—287,9 |
| Terpentinöl . . . . . . . | 300 | 397 | Käuflich | 377,0 | — | — |
| Thymianöl . . . . . . . | 170 | — | — | — | rotes | 168,4—181,5 |
| Thymol . . . . . . . . | — | — | Käuflich | 171,5 | — | — |
| Verbenaöl . . . . . . . | — | — | — | — | Englisch | 247,8—267,8 |
| Wachholderbeeröl . . . . | 245 | — | Englisch 1889 | 337,3 | Mitcham | 236,1—273,6 |
| | | | Ausländisch | 363,9 | Hitchin | 250,06 |
| Zimmtöl . . . . . . . . | 100 | — | Käuflich | 189,5 | Mitcham | 105,1—128,4 |

| Flüchtiges Oel. | Jodolprobe. 1 g Jodol löst sich in ccm. äth. Oel. | Alkaliprobe. 100 g Oel brauchen g Aetzkali. | Maumenés Probe. Erwärmung des Oeles um Grade C. durch $H_2SO_4$ | Methylzahl mg Methyl in 1 g Oel. |
|---|---|---|---|---|
| Anethol | 16 | — | — | — |
| Anisöl | 16—17 | 0,25—0,38 | 68,89 | 82,8 |
| Bayöl | 20 | — | — | — |
| Bergamottöl | 18,5 | 8,78—11,43 | 81,11—85,55 | 0 |
| Cedernholzöl | — | 0,92 | 7,78—12,78 | — |
| Citronenöl | 48 | 0,67—1,90 | 74,44 | 23,6 |
| Citronellaöl | — | 3,35—3,43 | 66,67 | — |
| Eukalyptusöl | — | 0,35—0,52 | 27,78—36,67 | 0 |
| Fenchelöl | 4,4 | — | — | — |
| Geraniumöl, spanisch | — | — | 35,55 | 0 |
| Kajeputöl | — | 0,35—0,41 | 22,78—32,78 | — |
| Kassiöl | 2 | 9,62—10,17 | 38,89 | 6,7 (Blüten) |
| Kopaivaöl | 80 | — | — | 0 |
| Kubebenöl | — | — | — | 0 |
| Kümmelöl | 2—3 | 0,35—0,53 | 48,89—57,78 | 6,6 (extrastark) |
| Lavendelöl Mitcham | — | 3,14—3,70 | 45—48,89 | |
| „ Hitchin | — | 0,52 | 61,11 | 0 |
| „ Französisch | — | 4,9—9,2 | 42,22—44,44 | |
| Lemongrasöl | — | 2,01—2,25 | 40—45,55 | — |
| Limonenöl | — | 1,41—1,49 | 66,67—72,78 | — |
| Macisöl | — | 0,67—0,85 | 46,67—50 | — |
| Muskatnußöl | — | 0,19—0,35 | 47,78—50,55 | — |
| Nelkenöl | 12 | 2,35—2,48 | 50—54,44 | 80,5 |
| Neroliöl | 9—11,5 | — | — | 0 |
| Orangenöl, bitter | 50 | 0,38—0,39 | 62,22—66,67 | 6,9 |
| „ süß | 30 | | | |
| Pfefferminzöl, engl. | | 1,83—1,97 | 19,44—21,11 | |
| „ amerikanisch | 4—5 | 2,71—4,37 | 22,22—34,44 | 0 |
| „ japanisch | | 2,22—2,29 | 20—25,55 | |
| Poleyöl | — | 1,46—4,62 | — | 0 |
| Rautenöl | — | 0,29—0,56 | 66,11—83,33 | — |
| Rosmarinöl | — | 0,78—0,88 | 42,78—56,67 | 0 |
| Salbeiöl | — | 1,58—7,09 | 69,44 | 0 |
| Sassafrasöl | 20 | 0,28—0,33 | 11,11—31,67 | — |
| Spiklavendelöl | — | — | 38,89—71,22 | — |
| Sternanisöl | 19 | — | — | 79,8 |
| Terpentinöl, französisch | 500 | — | 57,78—81,11 | 0 |
| „ rektifiziert | 60 | — | | |
| Thymianöl | — | 1,09—1,91 | 42,22—55,55 | — |
| Verbenaöl | — | 1,20—1,37 | 40—48,89 | — |
| Wachholderöl 1. | — | 1,12 | fremd: 87,78 | 0 |
| Wachholderöl 2. | — | 0,7—0,84 | englisch 62,22 | — |
| Wintergrünöl | 9—11 | — | — | 89,4 (künstlich) |
| Zimmtöl | — | 4,91—5,13 | 57,78—65,55 | 25,7 |

12, 1888, S. 1300). Nach E. Dieterich ist dagegen die Verseifungszahl der flüchtigen Oele ohne Wert, weil sich die Grenzen zwischen Säure und Esterzahl zu wenig markiert und weil durchweg zu niedrige Ziffern gefunden werden. Auch verhält sich Oel im frischen Zustand anders, als nach längerer Aufbewahrung.

Maumenés Probe. Dieselbe ist eigentlich für fette Oele berechnet, von R. Williams aber mit Erfolg auf flüchtige Oele angewendet worden. 6 ccm flüchtiges Oel werden mit 1,2 ccm starker reiner Schwefelsäure (Gewichtsverhältnis etwa 100 Oel: 20 Säure) versetzt, worauf man mit einem Thermometer unter Rühren vermischt. Die Temperaturzunahme wird konstatiert. In einigen Fällen ist die Erhitzung so

stürmisch, daß man mit der halben Menge des Gemisches arbeiten muß, um ein Verschwitzen zu vermeiden. Ist Harz oder trocknendes Oel in den flüchtigen Oelen enthalten, so tritt sehr starke Temperaturzunahme ein. (Vergl. Spalte 4 in Tabelle auf S. 163.)

Hagers Schwefelsäure-Weingeistprobe. 5 bis 6 Tropfen des Oeles werden mit 25 bis 30 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure vermischt und zwar durch Schütteln. Man beobachtet, wie bei der vorigen Probe die Erhitzung, wie den Klarheitsgrad der Mischung. Nach dem Erkalten setzt man 8 bis 10 ccm Weingeist (90 prozentig) zu und schüttelt abermals. Es tritt verschiedene Färbung der klaren oder trüben Mischung wie des nach einem Tage abgesetzten Niederschlages ein; letzterer zeigt verschiedene Löslichkeit in kochendem Weingeist.

Probe auf Aldehyde. Außer dem sauren schwefligsauren Kalium ist als Reagens für Aldehyde nach L. Crismer mit Vorteil Neßlers Reagens zu benutzen, welches mit Aldehyden Niederschläge liefert. Man erhält es, indem man Jodkaliumlösung mit Quecksilberchlorid versetzt und dann stark alkalisch macht, oder indem man Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung auflöst und Barythydrat zugibt. Zu beachten ist, daß auch Citronen, Terpentin-, Kampheröl u. s. w Niederschläge mit dem Reagens liefern, wenn sie in Luft und Licht gestanden haben (Chemiker Ztg. 13, 1889, Rep. S. 198).

Farbenreaktionen nach A. Ihl. Werden eugenolhaltige flüchtige Oele mit einer Lösung von Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$ und Säure zusammengebracht, so tritt Rotfärbung ein. Aehnlich wirkt auch eine Lösung von Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$ in Eisessig; doch ist die Färbung gelb bis rot. Auch anetholhaltige Oele geben ähnliche Färbungen mit den genannten Reagentien. Allylsenföl liefert mit Phloroglucin + konzentrierter Salzsäure, namentlich in der Wärme, rote Färbung; Allylsulfid desgleichen mit salzsaurer alkoholischer Pyrrollösung (Pyrrol = $C_4H_5N$). Pyrrol wirkt in ähnlicher Weise auf alle Oele, die Allylderivate enthalten (Chemiker Zeitung 13, 1889, S. 264, 465. — 14, 1890, S. 348, 439).

Methylzahl. Durch R. Benedikt und A. Grüßner wurde eine Methode zur Bestimmung der Methylzahl ätherischer Oele empfohlen. (Chemiker Zeitung 13, 1889, S. 872, 1087), die sich auf ein von Zeisel gefundenes Verfahren zur Bestimmung von Methoxyl in organischen Verbindungen gründet. Eine ganze Reihe von ätherischen Oelen enthalten Methyl- und Aethylester und liefern daher beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Alkyljodide. Die Methylzahl gibt nun an, wie viel mg Methyl aus 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abgespalten wird. Dabei wird allerdings auch Aethyl, Propyl u. s. w. in der äquivalenten Menge Methyl ausgedrückt. 0,2963 g Nelkenöl lieferten z. B. 0,3737 g Jodsilber. Es entspricht nun 1 Mol. Jodsilber auch 1 Mol. Methyl; wir haben also die Proportion $AgJ : 0{,}3737 = CH_3 : X$; für $AgJ = 235$ und $CH_3 = 15$ ergibt sich $X = 0{,}02385$ g. Dieser Wert muß auf 1 g Nelkenöl umgerechnet werden, also $0{,}2963 : 1 = 0{,}02385 : y$, woraus $y = 0{,}0805$ g folgt. Endlich ist letztere Zahl in mg auszudrücken, so daß also die gefundene Methylzahl des Nelkenöles 80,5 wäre.

Der zur Ausführung des Verfahrens benutzte Apparat ist in **Fig. 69, Taf. VII**, wiedergegeben. Ueber das Rohr A schiebt man zunächst die Flasche C mit Hilfe ihres durchbohrten Stopfens, der leicht gleitend über A paßt. Der Kolben C faßt etwa 150 cm und ist mit 0,5 g ganz fein verriebenem roten Phosphor und etwas Wasser beschickt. Diesen Inhalt von C treibt man durch Anblasen von B aus in die oberste Kugel D, von wo die Flüssigkeit, sobald das kleine Heberohr a gefüllt ist, selbstthätig nach E abfließt. D und E fassen 80 bis 100 ccm. Man spült in gleicher Weise mit destilliertem Wasser nach bis E zur Hälfte gefüllt ist und wäscht nun durch wechselndes Einblasen und Absaugen von Wasser das Rohr A bis an die Biegung bei b genau rein. In das Kölbchen F von 30 bis 35 cm Inhalt wägt man 0,2 bis 0,3 g von dem ätherischen Oel und fügt ein Gemisch aus 10 ccm Jodwasserstoffsäure mit D = 1,7 und 8 Prozent Essigsäureanhydrid hinzu. Der Kolben F wird an das 24 bis 25 cm lange und etwa 0,8 cm weite Rohr G befestigt, worauf man von H aus einen langsamen Kohlensäurestrom durch den ganzen Apparat leitet und die Kolben J und K in der gezeichneten Weise vor A legt. Der Kolben J faßt etwa 120 ccm und ist mit 5 ccm einer 40prozentigen Silbernitratlösung beschickt, der man 50 ccm fuselfreien Weingeist von 95 Prozent zugesetzt hat. In K kommt 1 ccm Silberlösung mit 10 ccm Weingeist. Jetzt beginnt man, das Glycerinbad L zu heizen und von M nach N durch den Kühler O Wasser fließen

zu lassen. Die Dämpfe aus F steigen durch G zunächst in die Kugel P, welche etwa 30 ccm Inhalt besitzt. Hier verdichten sich Jodwasserstoffsäure und Wasserdampf fast vollständig und fließen durch G nach F zurück. In P setzt sich Jod ab, falls es in größeren Mengen entbunden hat. Ein Rest davon geht samt dem Jodmethyl (bez. Jodäthyl, Jodpropyl u. s. w.) durch c nach E. Die in E befindliche Flüssigkeit wird durch den Dampfdruck zum größten Teile nach D verdrängt, wo die Dämpfe nochmals die Flüssigkeit passieren müssen. Der Phosphor hält alles Jod zurück und reines Jodmethyl gelangt nach J, wo es von der Silberlösung begierig absorbiert wird und hierbei einen weißen Niederschlag von Silberjodid-Silbernitrat gibt. Hat sich nach 1 bis 2 Stunden die Flüssigkeit über dem Niederschlage in J völlig geklärt, so ist die Reaktion beendet. Man nimmt J und K ab, hierauf F, und spült schließlich mit Hilfe von C das Rohr A bis b in schon beschriebener Weise rein.

Der Inhalt von C wird in ein 200 ccm fassendes Becherglas gespült, die alkoholische Flüssigkeit aus J und K in ein 500 ccm fassendes Glas gegossen und der Niederschlag noch 2 bis 3 mal mit je 30 ccm Wasser umgeschwenkt, worauf man nach dem Absitzen des gelben Jodsilbers ebenfalls dekantiert, aber in das erste, kleinere Becherglas. Der Inhalt des kleineren Glases wird mit 20 ccm halb verdünnter Salpetersäure versetzt und erwärmt, während man den Inhalt des größeren Becherglases auf 300 ccm mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und durch Erhitzen von Alkohol befreit. Hierauf bringt man wieder mit Wasser auf 300 ccm und sammelt den Jodsilberniederschlag aus beiden Bechern samt dem ursprünglich schon vorhandenem auf einem tarierten Filter, welches man bei 120° trocknet und zurückwägt.

Die Jodwasserstoffsäure des Handels muß man erst zwei Stunden lang am Rückflußkühler, der mit Wasser von 70° C. gespeist wird, kochen, ehe man sie zu der Untersuchung verwendet, da sie sonst mitunter schon für sich allein Jodsilberniederschläge liefert. Die Temperatur des Wassers in O wird am besten bei etwa 70° erhalten; zu diesem Zwecke läßt man das durch M eintretende Wasser erst einem Heizkolben durchfließen. Die Verwendung erwärmten Kühlwassers ist durch den Siedepunkt der Alkyljodide bedingt: Jodmethyl 42,5°; Jodäthyl 71,3 bis 71,6°; Propyljodid 102°; Isopropyljodid 89° C.

Zur Untersuchung dürfen natürlich nur alkoholfreie Oele kommen; wo man jedoch die Methylzahl des reinen Oeles kennt, läßt sich aus der Methylzahl des alkoholhaltigen Oeles dessen Alkoholgehalt quantitativ ermitteln. Die Methylzahl des absoluten Alkohols ist 326. — Schwefelhaltige Oele liefern in der Silbersalzlösung starken schwarzen Niederschlag, so daß die bloße Wägung der letzteren keine verwertbaren Resultate liefert. — Oele mit Estern höherer Alkohole (schon vom Butylalkohol an) lassen auch nach mehrstündigem Erhitzen die Flüssigkeit in J nicht klar erscheinen.

Aus der Methylzahl läßt sich direkt berechnen: 1. Der Gehalt an Eugenol in Nelken-, Zimmtblätter-, Nelkenzimmt- und Ceylonzimmtöl; 2. Der Gehalt an Anethol in Anis-, Sternanis- und Fenchelöl; 3. Der Gehalt an Apiol im Petersilienöl, sobald die Methylzahl des reinen Apiols ermittelt ist. Es enthält nämlich Eugenol ein Methoxyl: $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)OH$ und ebenso Anethol ein Methoxyl: $C_6H_4(C_3H_5)(OCH_3)$, während Apiol zwei Methoxyle zu enthalten scheint (wahrscheinlich $C_6HC_3H_5(OCH_3)_2O_2CH_2$).

Die von Benedikt und Grüßner ausgeführten 57 Bestimmungen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Oele, deren Methylzahl gleich Null ist: Angelikaöl, Baldrianöl, Bergamottöl, Bittermandelöl, Häusel'sches Patent-Citronenöl, Eukalyptusöl, Geraniumöl, rektifiziertes Kirschlorbeeröl, Kopaivaöl, Korianderöl, Krauseminzöl, Kubebenöl, Häusels Patent-Kümmelöl, Latschenkieferöl, bestes Lavendelöl von Schimmel & Komp., Orangeblütenöl, Pfefferminzöl, Poleyöl, Quendelöl, Rosmarinöl, Sadebaumöl, Salbeiöl, Santelholzöl, Terpentinöl, Wachholderbeeröl, Wermutöl.
2. Oele, deren Methylzahl 1 bis 30 beträgt: Häusels Patent-Lavendelöl (2,4), do. Bergamottöl (6,6), extra starkes Kümmelöl von Schimmel & Komp. (6,6), Kassiablütenöl (6,7), Pomeranzenschalenöl (6,9), Kümmelsprenöl (8,3), Weihrauchöl (9,1). — Elemiöl (12,1), blausäurefreies Kirsch-

lorbeeröl (13,8). — Birkenteeröl (22,4), prima Citronenöl von Metzner & Otto in Leipzig (23,6), Kalmusöl (24,2), Ceylonzimmtöl (25,7).

3. Oele, deren Methylzahl 60 bis 100 beträgt: Hänsels Patent-Fenchelöl (65,7). — Kassiablätteröl (73,2), Nelkenstielöl (73,8), Sternanisöl (79,8). — Anisöl (82,8), Hänsels Patent-Nelkenöl (86,9), technisches Eugenol von Schimmel & Komp. (88,8). — Künstliches Wintergrünöl (89,4), Petersilienöl (92,2).

Der Abriß der Untersuchung flüchtiger Oele, welchen wir hier gebracht haben, ist naturgemäß nicht vollständig und auch meist sehr knapp gehalten. Weggelassen sind eine ganze Anzahl ziemlich zweckloser Reaktionen, bei denen man irgend welche Stoffe auf das Oel erwirken läßt und dann Färbungs- oder Trübungserscheinungen konstatiert. Mit ihrer Hilfe wird ein gewissenhafter Chemiker niemals wagen, Gegenwart oder Abwesenheit eines flüchtigen Oeles konstatieren zu wollen. Aber die Analyse der ätherischen Oele liegt, wie die hier gemachten Mitteilungen beweisen, überhaupt im argen und bedarf sehr eines wissenschaftlichen Ausbaues. Immerhin wird die hier gegebene Zusammenstellung, so hoffen wir, einigen Anhalt bei derartigen Arbeiten geben und dem Chemiker, welcher dieses Buch in die Hand nimmt, von einigem Werte sein.

# Dritte Abteilung.

# Beschreibung der flüchtigen Oele des Pflanzenreichs.

## Erstes Kapitel.

## Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der flüchtigen Oele.

Von Dr. phil. K. Vetters.

Sämtliche ätherische Oele entstammen dem Reiche der Pflanzen und treten innerhalb der letzteren in besonderen Behältern auf, deren Entstehung, Vorkommen und Beschaffenheit hier in Kürze erläutert werden soll. Zum richtigen Verständnis dieser Verhältnisse ist es notwendig, wenigstens im allgemeinen über den Aufbau der pflanzlichen Organe unterrichtet zu sein. Aus diesem Grunde soll unsere Besprechung im Zusammenhang mit einer kurzen Schilderung des anatomischen Baues der höheren Pflanzen, die ja in Bezug auf die ätherischen Oele ausschließlich in Betracht kommen, angestellt werden.

Im Körper sämtlicher höheren Pflanzen, der sogenannten Gefäßpflanzen, verbinden sich die Zellen, d. i. im Typus kleine mit Protoplasma (=Plasma, Urschleim) und einem Zellkern erfüllte Bläschen, untereinander zu Geweben, das heißt zu Gruppen von Zellen, die gleichartige Beschaffenheit und ein gemeinsames Wachstum annehmen. Verschiedene solcher Gewebe vereinigen sich dann wiederum zu Gewebesystemen, welche letztere durch bestimmte und zweckentsprechende Aneinanderordnung den Aufbau der pflanzlichen Organe bewerkstelligen. Die Summe der Organe bildet das Individuum „Pflanze".

In den jüngsten noch im Stadium der Entwickelung begriffenen Pflanzenteilen sind die einzelnen Gewebesysteme noch nicht scharf auseinander gehalten, sondern es finden sich hier Zellen vor, die untereinander mehr oder weniger gleichartig sind und erst im Laufe der Zeit mit der fortschreitenden Entwickelung des betreffenden Pflanzenteils verschiedene Beschaffenheit und Gestalt annehmen und schließlich zur Bildung von Geweben und Gewebesystemen schreiten.

In den ausgebildeten Organen der Pflanze lassen sich leicht drei voneinander scharf abgesetzte Systeme von Geweben unterscheiden und zwar:

1. Die Oberhaut.
2. Das System der Gefäßbündel oder Fibrovasalstränge.
3. Das Grundgewebe.

Die Oberhaut oder Epidermis überzieht, meist in Gestalt einer einzigen Zellschicht sämtliche Pflanzenteile und zwar entweder für die ganze Lebensdauer derselben oder bis zu ihrer Ersetzung durch sekundäre Bildungen (Kork). Die Form der einzelnen Epidermiszellen kann eine äußerst mannigfaltige sein, gewöhnlich passen sie sich der Wachstumsrichtung desjenigen Pflanzenteils an, zu dessen Bekleidung sie dienen. So findet man, einige Ausnahmen nicht gerechnet, an Stengel- und Wurzelorganen meist in der Richtung der letzteren gestreckte prismatische Epidermiszellen von nahezu quadratischem Querschnitt vor, während Blattorgane in der Regel eine aus tafelförmigen Zellen zusammengesetzte Oberhaut besitzen. Die Wände der Epidermiszellen sind meist glatt, zuweilen wellig gebogen. Stets schließen die einzelnen Zellen der Oberhaut dicht aneinander; nur die sogen. Spaltöffnungen, die den Eintritt der Luft in das Innere der Organe ermöglichen und regulieren, stellen Lücken in der Epidermis dar (vergl. **Fig. 70** und **71, Taf. VIII**). Diese Spaltöffnungen, welche sich in gesetzmäßiger Verteilung auf den meisten oberirdischen Pflanzenteilen, in außerordentlicher Zahl auf der Unterseite der Blätter befinden, entstehen durch Spaltung einer Epidermiszelle in 2 Zellen, die sogenannten Schließzellen. Diese Schließzellen bilden einen Spalt in der Oberhaut, der die Fähigkeit besitzt, sich auf Veranlassung äußerer Einflüsse (Wechsel in Wärme und Feuchtigkeit der umgebenden Luft) zu erweitern bezw. zu verengen. Durch die Spaltöffnung tritt die Luft in einen an sie grenzenden Hohlraum im tieferliegenden Gewebe, die sogenannte Atemhöhle, die in Verbindung mit weiteren Intercellularräumen steht, welche die Verbreitung der aufgenommenen Luft durch den gesamten Pflanzenteil ermöglichen.

Die Epidermiszellen werden mit der Zeit meist Veränderungen unterworfen, welche die Oberhaut geeigneter machen, ihre Aufgabe, den Schutz tieferliegender Gewebe zu übernehmen, auszuüben. Die nach außen liegenden Zellwandungen werden verdickt und wie die übrigen Wände der Epidermiszellen kutikularisiert, d. h. sie nehmen eine lederartige Beschaffenheit an. Außerdem überzieht sich die gesamte Oberhaut mit einer ununterbrochenen strukturlosen Haut, der sogenannten Kutikula, die ihre Entstehung der Epidermis selbst verdankt, gegen die letztere jedoch scharf abgesetzt erscheint. Häufig sind der Kutikula kleine Wachsteilchen eingelagert, welche eine Benetzung der Oberfläche mit Wasser verhüten sollen. Wenn das Wachs in größeren Mengen, vielleicht in Form von Stäbchen oder Körnern auftritt, so bildet es einen matten, bläulich grauen Beschlag, der sich leicht von der Oberfläche abwischen läßt. — Innerhalb der Epidermiszellen finden sich öfters Farbstoffe in gelöstem Zustande vor; Chlorophyll (Blattgrün) tritt nur in wenigen Ausnahmefällen in der Epidermis auf.

Eine sehr häufig auftretende Umbildung der Epidermiszellen mag hier Erwähnung finden, die sogen. Haarorgane (vergl. **Fig. 72, Taf. VIII**), die Pflanzenhaare entstehen durch Ausstülpung einer Oberhautzelle, die durch fortgesetztes Wachstum in einer Richtung haarförmig wird. Diese Haare können entweder einzellig bleiben oder durch Einschaltung von Quer- und Längswänden gefächert werden. Zuweilen wird nur von der Spitze des

Haares ein Teil abgeschnürt, der alsdann anschwillt und das Haar zu einem „Köpfchenhaar“ umgestaltet. Der Inhalt der Haarorgane schwindet in vielen Fällen sehr bald, in anderen Fällen wird in den Haaren ein besonderes Sekret abgesondert, wie es z. B. bei den Haaren der Brennessel der Fall ist.

Von besonderem Interesse für uns ist der Umstand, daß in den Wänden der Oberhautzellen sehr häufig außer anderen Stoffen auch ätherische Oele und Harze auftreten. Erstere erzeugen den für den betreffenden Pflanzenteil charakteristischen Geruch, während letztere da, wo sie an die Oberfläche treten, derselben die klebrige Beschaffenheit verleihen. Zum Unterschiede von den gewöhnlich mit dem Namen „Drüsen“ belegten Bildungen, nennt man die in der Oberhaut auftretenden Gebilde, welche die erwähnten Stoffe absondern, speziell Hautdrüsen. Der anatomische Bau derselben ist von dem der sonst als Drüsen bezeichneten Organe sehr abweichend. Je nach ihrer Form nennt man sie Drüsenhaare oder Drüsenflächen. Sind letztere nicht über die ganze Oberfläche eines Blattes rc. gleichmäßig ausgedehnt, sondern nur stellenweise bemerkbar, so spricht man von Drüsenflecken bezw. bei stärkerer Entwickelung von Drüsenwarzen. Das betreffende Sekret kann nun entweder zwischen der äußeren Haut der Epidermiszellen und der Kutikula oder auch zwischen mehreren benachbarten Epidermiszellen auftreten. Entsteht das Sekret zwischen Epidermis und Kutikula, so wird die letztere, wenn ersteres an Menge zunimmt, immer mehr und mehr von der Oberhaut abgehoben und gegebenen Falls, wenn sie selbst nicht mit an Ausdehnung zunimmt, zersprengt, wobei sich das Sekret, meist ein Gemisch von ätherischen Oelen und Harzen, auf der Oberfläche ausbreitet und derselben eine klebrige Beschaffenheit verleiht. Sehr deutlich läßt sich die Bildung von derartigen Hautdrüsen an der Spitze von ein- oder mehrzelligen Haaren, besonders an den Köpfchenhaaren beobachten (vergl. **Fig. 73, Taf. VIII**). An der Spitze des Köpfchens scheidet sich zuerst das Sekret ab, wodurch eine blasige Anschwellung entsteht, die mit Zunahme des Sekretionsproduktes größer wird und sich immer weiter über die Oberfläche des Köpfchens ausdehnt. Die drüsige Anschwellung braucht sich durchaus nicht auf das Köpfchen zu beschränken, sie kann sich auch auf den Stielteil des Haares herab erstrecken und sogar über die glatte Epidermis, welcher das Haar aufsitzt, ausbreiten. Sammelt sich das Sekret nicht zwischen Epidermiszellen und Kutikula, sondern zwischen den seitlichen Wänden der Oberhautzellen, so werden die letzteren schließlich durch die anwachsende Sekretmasse von einander getrennt, so daß sie isoliert in der abgeschiedenen Masse liegen. — Die auf diese Weise entstandenen Zwischenwanddrüsen erheben sich entweder über die Oberfläche des Organes an dem sie auftreten, als Zotten, Schuppen oder Haare, oder sie dringen in die unter der Epidermis liegenden Gewebeschichten ein und erscheinen dann, wenn sie überhaupt äußerlich sichtbar sind, wie bei vielen Blättern, dem Auge als helle Flecken.

Bevor wir zur Besprechung der weiter im Inneren der pflanzlichen Organe liegenden Sekretionsapparate übergehen können, müssen wir zunächst die Gewebesysteme einer Betrachtung unterziehen, in deren Begleitung dieselben auftreten.

Das System der Gefäßbündel oder Fibrovasalstränge zieht sich in Form von Fäden durch das Innere des Pflanzenkörpers. Diese Fäden

lassen sich meist sehr leicht freilegen, da sie aus Zellen bestehen, deren Wandungen infolge von Dickenwachstum und Verholzung fester sind als die Zellen des umliegenden Gewebes. Der Verlauf dieser Gefäßbündel und ihre Gruppierung ist je nach dem Aufbau der Pflanzen und ihrer Glieder ein verschiedener.

Man unterscheidet offene und geschlossene Gefäßbündel, die sich kurz in folgender Weise charakterisieren lassen. Jedes Gefäßbündel zerfällt in zwei Hauptteile, den Holzteil und den Bastteil. Der Holzteil besteht meist aus lauter Zellen, deren Wände verholzt sind und bei denen der flüssige Inhalt verschwunden und durch Luft ersetzt ist. Der Bastteil besteht vorwiegend aus geschmeidigen Zellen, die ihren flüssigen Inhalt beibehalten. Jedes geschlossene Gefäßbündel besteht nur aus diesen beiden Teilen, während sich bei den offenen Bündeln eine Schicht teilungsfähiger Zellen die sogen. Kambiumschicht einschiebt. Durch fortgesetzte Teilung erzeugen diese Kambiumzellen nach der einen Seite neue Holz-, nach der anderen neue Bastzellen. Es sind demnach geschlossene Gefäßbündel solche, deren Dickenwachstum abgeschlossen ist, während die offenen Stränge noch in die Dicke wachsen. —

In den meisten Stämmen und Stengeln liegen Holz- und Bastteil radial hintereinander und zwar so, daß der Holzteil nach innen und der Bastteil nach außen gelegen ist; zwischen beiden befindet sich die Kambiumschicht. In den Blättern kommt, auch hier von geringen Ausnahmen abgesehen, der Holzteil nach oben, der Bastteil nach unten zu liegen, da die Fibrovasalstränge der Stengel oder Abzweigungen derselben in die Blätter ausbiegen ohne sich vorher einer Drehung zu unterziehen. — Der Holzteil eines Gefäßbündels ist zusammengesetzt aus Gefäßen, Holzfasern und Holzparenchym. Die Gefäße entstehen dadurch, daß in einer Reihe übereinander liegender Zellen die Zwischenwände gelöst oder durchbrochen werden. Die Seitenwände der Gefäße zeigen stets charakteristische Verdickungen, welche die Form von Spiralen, Netzen, Tüpfeln oder Treppen besitzen können. Man unterscheidet danach Ring-, Spiral-, Treppengefäße 2c. In ihrem Innern führen die Gefäße stets Luft oder Wasser. — Die Holzfasern, welche ebenfalls Luft oder Wasser führen, sind langgestreckte Zellen mit gleichmäßig verdickten Wänden und entsprechend geringem Lumen.

Die Holzparenchymzellen, die übrigens oft gänzlich fehlen, sind kurz, haben dünne Wandungen und führen in ihrem Innern Protoplasma. In älteren Pflanzenteilen erscheinen sie infolge von ungleichen Wandverdickungen getüpfelt.

Auch der Bastkörper der Gefäßbündel ist aus 3 Gruppen von Elementen zusammengesetzt. Man unterscheidet hier Siebröhren, Bastfasern und Bastparenchym. Zuweilen tritt noch das sogen. Kambiform auf, das aus Zellen, die den Kambiumzellen gleichen, besteht.

Die Siebröhren werden gebildet aus einer Reihe übereinanderstehender Zellen, deren Seitenwände dünn und zart sind. Im Gegensatz zu den Gefäßen sind bei den Siebröhren die Querwände zwischen den die Röhre bildenden Zellen erhalten. Dieselben sind verdickt und in der Art eines Siebbodens durchlöchert. Den Innenwänden der Siebröhren haftet eine plasmaähnliche Schleimsubstanz an, welche eine wasserhelle, alkalisch reagierende dünne Flüssigkeit umschließt.

Die Bastfasern sind Zellen von bedeutender Länge. Die Wände derselben sind auf Kosten des inneren Hohlraumes gleichmäßig stark verdickt aber vermöge der chemischen Beschaffenheit der Membran geschmeidig. — Das Bastparenchym entspricht dem betreffenden Gewebe im Holzteil.

Außer den besprochenen Gewebesystemen findet sich in sämtlichen Pflanzenteilen noch das Grundgewebe, das häufig sogar den größten Teil der gesamten Körpersubstanz ausmacht. Auch im Grundgewebesystem treten verschiedene Zell- und Gewebeformen auf. So lagert unter der Epidermis zuweilen das sogenannte Hypoderm, das aus Zellen zusammengesetzt ist, die entweder an den Längskanten durch eine quellungsfähige Masse verdickt sind (Kollenchym) oder starkwandig, eng und bedeutend in die Länge gezogen erscheinen (Sklerenchym). Häufig bilden sich in der Umgebung der Gefäßbündel Sklerenchymzellen, die in ihrer Gesamtheit eine ein- oder mehrschichtige „Strangscheide“ bilden.

Sklerenchym oder Kollenchym dienen zur Festigung der Pflanzenteile, in denen sie auftreten.

Die größere Masse des Grundgewebes macht das „Füllgewebe“ aus. Dasselbe ist zusammengesetzt aus dünnwandigen, saftreichen Zellen, welche häufig Intercellularräume lassen. Der Inhalt ist entweder farblos oder durch reichen Chlorophyllzusatz grün gefärbt. Letzteres ist der Fall bei den äußeren Schichten des Grundgewebes in Blättern und Stengeln.

In Bezug auf die Blätter ist zu bemerken, daß hier die chlorophyllführenden Zellen der oberen Blattseite häufig von denen an der Unterseite in Gestalt und Anordnung stark abweichen. Die oberen Zellen bilden nämlich zuweilen die sog. Pallisadenschicht, d. i. eine Schicht von dicht aneinander gelagerten Zellen, die in der Richtung senkrecht zur Fläche des Blattes gestreckt sind. Die an der Unterseite des Blattes gelegenen Parenchymzellen bilden hingegen in unregelmäßiger Anordnung, durch große Intercellularräume voneinander getrennt, das Schwammparenchym. — Auch das Mark der Holzpflanzen ist zusammengesetzt aus Parenchymzellen, nur sterben die Markzellen entweder sämtlich oder doch teilweise ab.

Außer den bereits besprochenen Hautdrüsen treten häufig noch andere ein Sekret absondernde Organe auf und zwar sowohl im Grundgewebe als auch innerhalb des Gefäßbündelsystems. Das in diesen Behältern auftretende Sekret kann sehr verschiedener Natur sein, als Harze, ätherische Oele, Gemenge von beiden (Balsame), Schleim, Gummi, Milchsaft 2c. Nach ihrer Form kann man diese Sekretionsorgane einteilen in Schläuche, gefäßähnliche Behälter und intercellulare Räume. — Die Schläuche entstehen aus einer einzigen Zelle, die ihre ursprüngliche Membran beibehält, aber oft ihr Volumen bedeutend vergrößert. Die Form dieser Schläuche, die man auch als Drüsen oder ihrer Form wegen kurz als Zellen bezeichnet, kann eine verschiedene sein; man beobachtet, daß sie sich häufig der Gestalt ihrer Einschlüsse anpassen, wenn dieselben fester Natur sind, d. h. aus Krystalldrusen oder Krystallen bestehen. Allerdings ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich umgekehrt die Form der Krystalle oder Krystallaggregationen nach der des sie bergenden Schlauches richten. Die in den Schläuchen auftretenden Krystalle bestehen durchweg aus oxalsaurem Kalk, der entweder im quadratischen, im klinorhombischen System oder in beiderseits zugespitzten Nadeln, die man noch keinem System

hat zuteilen können, auskrystallisiert. Diese Nadeln, Rhaphiden genannt, sind parallel gerichtet zu Bündeln dicht aneinander gelagert. Je nach der Form der Krystalle, Drüsen- oder Rhaphidenbündel sind nun auch die Schläuche nahezu kugelig, kürzer oder länger prismatisch oder auch cylindrisch gestaltet. Die Krystalldrusen, welche sich anfänglich in eine Plasmamasse und in entwickeltem Zustande in einen wasserhellen, dicken Schleim eingebettet finden, wachsen oft zu einer so beträchtlichen Größe an, daß sie den Schlauch fast vollständig ausfüllen. — In allen Pflanzenteilen und in sämtlichen Gewebeformen treten diese Krystallschläuche, zuweilen auch zu Schlauchreihen vereinigt, auf. Am häufigsten finden sie sich im Grundgewebe saftreicher Blätter und in der unmittelbaren Umgebung der Gefäßbündel. Nur in sehr wenigen Pflanzenfamilien trifft man keine Krystallschläuche an. Die Krystalle von Kalkoxalat finden sich dann gewöhnlich in Zellen des Grundgewebes eingelagert; äußerst selten fehlen die Kalkkrystalle vollständig, wie bei den Schachtelhalmen, einigen Gräsern ꝛc.

Zuweilen führen im Parenchym eingelagerte Schläuche eine schleimige Masse. Derartige schleimführende Schläuche, die einzeln, in Reihen oder in Gruppen auftreten können, unterscheiden sich von den sie umgebenden Grundgewebezellen stets durch ihr beträchtlich größeres Volumen. —

In einigen Pflanzenfamilien und für dieselben charakteristisch, treten Schlauchformen auf, die von Beginn ihrer Existenz an Harze, begleitet von ätherischen Oelen, führen. Da, wo solche Schläuche mit Harzen und Oelen auftreten, sind sie die einzigen Behälter dieses Inhalts. Auch diese harzführenden Schläuche treten in verschiedener Größe, einzeln oder zu Reihen verbunden auf. Der Inhalt solcher Schläuche im voll entwickelten Zustand erscheint meist als eine milchige Flüssigkeit, die aus einer Mischung von Harzen, Oelen, Schleim oder Wasser besteht. In Schläuchen finden sich genannte Substanzen, einzeln oder vermischt, bei den Laurineen, die den Zingiberaceen, im Holz von Pinus Picea, im Wurzelstock von Acorus Calamus u. s. w. vor. (Vergl. **Fig. 74, Taf. VIII.**)

Häufig nehmen die im Grundgewebe enthaltenen Sekretionsorgange die Form von Gefäßen an. Es geschieht dies, indem sich bei Reihen verbundener Zellen die Querwände auflösen. Diese Gefäße, welche Milchsaft, das sind wässerige Emulsionen von Harzen und Oelen, führen, verzweigen sich durch weite Partien des Gewebes. In solchen Gefäßen befindet sich der Milchsaft bei sämtlichen Cichoriaceen, Kampanulaceen, vielen Papaveraceen ꝛc.

In vielen anderen Familien tritt der Milchsaft in Milchzellen auf, das sind Gebilde, die durch Verästelung einer einzigen Zelle hervorgehen, welche schon in der ersten Anlage des betreffenden Organs auftritt und mit demselben zu größeren Dimensionen auswächst. Solche Milchzellen sind vorhanden bei sämtlichen Euphorbiaceen, bei den Urtikaceen u. s. w.

Während die Krystallschläuche, die schleimhaltigen, die harz- und ölführenden Schläuche regellos im Grundgewebe der Pflanzen zerstreut liegen, bilden die gefäßähnlichen Milchsaftröhren bei den meisten Pflanzen, in denen sie auftreten, ein sich durch den ganzen Körper verzweigendes System. Sie treten als Begleiter der Siebröhren, oder auch, besonders in sekundären Bildungen an Stelle derselben auf. In den primären Gewebe-

bildungen finden sich die Milchsaftgefäße innerhalb der Wurzeln im Innern des Bastteils der Gefäßbündel, in den Stengeln, Blattstielen und Blattrippen in unmittelbarer Nähe der Gefäßbündel und laufen in ihren Hauptsträngen zu denselben parallel. In den Flächen der Laubblätter verästeln sich die Milchröhren entweder den stärkeren Gefäßbündelzweigen folgend oder, und das geschieht in den meisten Fällen, sie dringen in feinen Aederchen zwischen die Zellen des Grundgewebes ein, durchsetzen auf diese Weise das ganze Blatt und endigen blind entweder im Innern desselben oder direkt unter der Epidermis.

Hauptsächlich, d. h. *in größeren Massen sind die ätherischen Oele in Intercellularräumen*, auch hier oft neben anderen Stoffen, *vorhanden*. Die Intercellularräume, Unterbrechungen des parenchymatischen Zellgewebes finden sich als ursprüngliche Anlagen und auch als nachträgliche Bildungen in älteren Pflanzenteilen vor. Dieselben führen häufig Luft und stehen dann, wie bereits erwähnt, mit den Atemhöhlen der Spaltöffnungen in Verbindung, um von da aus als zusammenhängendes Kanalsystem die Durchlüftung des gesamten Pflanzenkörpers herbeizuführen. Diese Art von Intercellularräumen kommt hier nicht in Betracht, es sollen vielmehr diejenigen einer Besprechung unterzogen werden, welche in ihrem Innern wie die zuletzt besprochenen Behälter Sekrete *aufspeichern*. Ihrer Form nach teilt man diese Intercellularräume ein in *Höhlen* und *Gänge*, ihrer Entstehung nach in solche *lysigenen* und solche *schizogenen Ursprungs*. Erstere sind dadurch entstanden, daß sich von einer Anzahl nebeneinander gelegenen Zellen die Membranen aufgelöst haben, so daß die Zellen verschwunden und an ihrer Stelle hohle Räume, auch Lücken genannt, entstanden sind. Diese intercellularen Höhlen sind meist von rundlicher Gestalt. Das Sekret bildet sich hier aus dem Inhalt der Zellen, der die Zellhäute nach und nach in sich auflöst. — Die *Gänge*, welche, wie schon der Name sagt, in einer Richtung gedehnt und oft von bedeutender Länge sind, sind schizogenen Ursprungs, das heißt, sie bilden sich dadurch, daß Zellen, die selbst unverletzt bleiben, auseinander weichen und zwischen sich einen Hohlraum entstehen lassen. (Vergl. **Fig. 75, Taf. VIII.**) Die Zellen, durch deren Auseinandertreten die Kanäle entstanden sind, umgeben den fertigen Gang ringsum als kleine Bläschen, die sich von denen des umliegenden Grundgewebes meist durch Größe und Form unterscheiden. Diese kleinen, die Innenwand des intercellularen Ganges bekleidenden Zellen sondern aus ihrer Membran das Sekret in den Innenraum des Kanals ab. Man faßt sie, wenn sie von den Zellen des Grundgewebes abweichend erscheinen, unter dem Namen eines *Epithels* zusammen. Die *Epithelzellen* sind meist in der Richtung des Ganges gestreckt; der Durchmesser ihres Querschnittes ist meist erheblich kleiner als bei den benachbarten Grundgewebezellen, ihre Wandungen bleiben stets zart; nach dem Innern des Ganges sind die Epithelzellen gewölbt. — Zuweilen findet man die Gänge von zwei Reihen solcher Zellen umgeben; man spricht in einem solchen Fall von einem zweischichtigen Epithel.

*Der Inhalt der intercellularen Sekreträume* kann wie der der übrigen Sekretbehälter verschiedener Natur sein. Schleim und Gummi findet sich vor in Gängen bei den Cykadeen, den Araliaceen, den Opuntineen rc.; Harz und ätherische Oele trifft man sowohl in Lücken als auch in intercellularen Gängen an. So ist das Oel der Citrusarten, das der

Myrtaceen, der Rutaceen, das Oel von Hyperikum, Oxalis ꝛc. in rundlichen Lücken enthalten, während es bei den Koniferen, Umbelliferen, Kompositen u. s. w. in Gängen auftritt. Uebrigens ist durch das Auftreten von ölführenden Gängen keineswegs das von Lücken mit gleichem Inhalt ausgeschlossen, zumal treten solche häufig als nachträgliche Bildungen auf.

Aetherische Oele treten in sämtlichen über- und unterirdischen Pflanzenteilen in Behältern oben beschriebener Beschaffenheit auf. Ein und dasselbe Oel kann sich in verschiedenen Teilen einer Pflanze zugleich vorfinden. So enthalten sämtliche grüne Teile von Mentha piperita Pfefferminzöl; allerdings ist der Gehalt der Blätter an solchen im Verhältnis zu dem der Stengel so überwiegend, daß hauptsächlich die ersteren zur Fabrikation des Pfefferminzöles verwendet werden. — In anderen Fällen begegnen wir einem besonderen ätherischen Oel ausschließlich in bestimmten Pflanzenteilen. So kommt das Rosenöl in den Rosen nur innerhalb der Blütenblätter der Rosen vor (vergl. **Fig. 82, Taf. VIII**). —

Ueber die Bedeutung der ätherischen Oele für das Leben der Pflanze läßt sich nur wenig sagen. Die im Innern der Organe aufgespeicherten Harz und Oele kommen für den ferneren Ausbau und das Wachstum der Pflanze nicht weiter in Betracht. Sie sind Abscheidungsprodukte, für die keine weitere Verwendung da ist, wenigstens ist bis jetzt eine solche noch nicht festgestellt. Eine gewisse Rolle spielen viele in den Blütenteilen abgesonderte ätherische Oele und Harze für das Fortpflanzungsgeschäft bei denjenigen Pflanzen, deren Bestäubung von Insekten übernommen wird. Der von den Pflanzen ausströmende Wohlgeruch lockt die Insekten an, während das harzige Sekret das Anhaften des Blütenstaubes am Körper des Insektes herbeiführt.

So weit auch die ätherischen Oele im Pflanzenreiche verbreitet sind, so ist doch die Anzahl derjenigen Pflanzen, welche infolge eines größeren Gehaltes an genannten Stoffen in der chemischen Technik Verwendung finden, eine verhältnismäßig geringe. Wie schon früher erwähnt worden ist, kommen nur in der Organisation höher stehende Pflanzenfamilien und auch von diesen nur ein Teil mit einer beschränkten Anzahl von Arten in Betracht. — Sämtliche Pflanzen, welche zur Gewinnung ätherischer Oele dienen, gehören unter die Gruppe der Phanerogamen (Pflanzen mit eigentlichen Blüten), das ist die Gesamtheit derjenigen Pflanzen, welche Samen entwickeln, die im Zustand der Reife ein kleines Pflänzchen (Embryo), gegliedert in Würzelchen, Stengelchen und Anlagen für ein oder zwei Keimblätter in sich bergen.

Die folgende Uebersicht soll in möglichster Vollständigkeit eine Zusammenstellung der in Rücksicht zu ziehenden Gattungen, Familien und Arten, geordnet nach dem natürlichen System geben, und zwar nach einem eklektischen Systeme, nach welchem geordnet auch in der Folge die ätherischen Oele besprochen werden sollen. Es ist dabei auch auf solche Pflanzen Rücksicht genommen, die zwar ätherische Oele enthalten, aus welchen man dieselben bisher aber nicht hat gewinnen können. Endlich soll die Zusammenstellung auch einen Ueberblick über den umfänglichen Abschnitt des Buches geben, der sich an dieses Kapitel unmittelbar anschließt, daher die einzelnen Gruppen angeführt sind, in welche der Bequemlichkeit und Uebersichtlichkeit wegen die flüchtigen Oele eingeordnet wurden. Ein besonderer wissenschaftlicher Einteilungsgrund liegt der Gruppierung im übrigen nicht zu Grunde.

I. Gymnospermae, nacktsamige Blütenpflanzen (die Samen sind von keinem Fruchtknoten umschlossen).

[Erste Gruppe: Flüchtige Oele der Koniferen: Nr. 1 bis 11.]

1. Coniferae, Zapfenbäume oder Nadelhölzer.

a) Cupressineae: Thuja occidentalis L. Juniperus communis L. Juniperus Oxycedrus et phoenicea L. Juniperus Sabina L. Juniperus Virginiana L.

b) Taxodineae: Sequoia gigantea Torr. Sequoia sempervirens. Sequoia Europaea.

c) Abietineae: Pinus Pinaster Sol. Pinus australis Michx. Pinus Taeda L. Pinus silvestris L. Pinus Ledebourii Endl. Pinus abies L. Pinus Sabiniana Dougl. Pinus Picea L. Pinus Pumilio H. Abies balsamea Mill. Pinus Laricio Poir.

II. Angiospermae, bedecktsamige Blütenpflanzen (die Samen sind in einem Fruchtknoten eingeschlossen).

A. Monocotyledoneae, einsamenlappige Pflanzen (der Embryo zeigt die Anlage für ein Keimblatt).

[Zweite Gruppe: Flüchtige Oele der Monokotyledonen; Nr. 12—25].

1. Liliiflorae, Lilienblütige.

a) Liliaceae: Allium sativum L. Allium Cepa L. Allium ursinum L. Aloë vulgaris L. Aloë soccotrina Lam. Polianthes tuberosa L. Hyacinthus orientalis L. Convallaria majalis L.

b) Amaryllidaceae: Narcissus Jonquilla L. Narcissus Tazetta L.

c) Iridaceae: Iris florentina L. Iris pallida Lam. Iris germanica L. Crocus sativus L.

2. Spadiciflorae, Kolbenblütige.

a) Araceae: Acorus Calamus L.

3. Glumiflorae, Spelzblütige.

a) Gramineae: Andropogon muricatus Retz. Andropogon Nardus L. Andropogon Schoenanthus L. Andropogon odoratus Lisb.

4. Scitamineae, Gewürzlilien.

a) Zingiberaceae: Alpinia officinarum Hance. Alpinia Galanga Willd. Zingiber officinale Rosc. Elettaria Cardamomum Chite et Maton. Elettaria major Sm. Amomum Melegueta Rosc. Amomum Cardamomum L. Amomum xanthioides Wall. Ammomum subulatum Roxb. Amomum maximum Roxb. Curcuma longa L. Curcuma Zedoariae Rosc. Hedychim spicatus.

B. Dicotyleae, zweisamenlappige Pflanzen (der Embryo zeigt zwei einander gegenüberstehende Keimblattanlagen).

1. Choripetalae und Apetalae.

a) Amentaceae, Kätzchenblütler.

[Dritte Gruppe: Flüchtige Oele aus den Familien der Kupuliferen, Myrikaceen, Salikaceen, Urtikaceen, Piperaceen, Chenopodiaceen. Nr. 26 bis 36].

α) Cupuliferae: Betula alba L. Betula lenta. Fagus sylvatica L.

β) Myricaceae: Myrica Gale L. Myrica acris.

γ) Salicaceae: Populus nigra L. Populus balsamifera Ait.

b) Urticinae, Nesselgewächse.

α) Urticaceae: Cannabis sativa L. Humulus Lupulus L.

c) Polygoninae.

α) Piperaceae: Piper nigrum L. Piper longum L. Piper Betle L. Piper angustifolium R. P. Piper Cubeba L.

d) Centrospermae.

α) Chenopodiaceae: Chenopodium ambrosioïdes L.

β) Charyophillaceae: Dianthus Caryophyllus L. Dianthus chinensis L.

e) Polycarpicae.

[Vierte Gruppe: Flüchtige Oele der Polykarpiceen. Nr. 37 bis 57].

α) Lauraceae: Laurus nobilis L. Nectandra Puchury Nees et Mart. Laurus Sassafras L. Cinnamomum aromaticum Nees. Cinnamomum zeylanicum Breyn. Cinnamomum Loureirii. Dicypellium caryophyllatum Nees. Cinnamomum Tamala Nees. Cassia lignea. Cinnamomum Kiamis Nees. Cinnamomum Culilawan Nees. Lindera sericea Bl. Laurus Camphora L. Dryobalanobs Camphora Coolerb. Laurus Californica. Laurus Benzoïn L. Licaria guyanensis.

β) Myristicaceae: Myristica fragrans Houtt.

γ) Anonaceae: Cananga odorata H. et Th. Xylopia longifolia. Michelia Champaca.

δ) Magnoliaceae: Illicium anisatum Lour. Illicium verum Hook. Illicium religiosum.

ε) Monimiaceae: Boldoa fragrans Gay. Atherosperma moschata R. Br.

η) Ranunculaceae: Nigella sativa L.

f) Cruciflorae, Kreuzblütler.

[Fünfte Gruppe: Flüchtige Oele der Cruciferen, Kanellaceen, Tiliaceen, Geraniaceen und Tropaeoleen. Nr. 58 bis 71].

α) Cruciferae: Lepidium sativum L. Lepidium ruderale L. Lepidium campestre R. Br. Lepidium latifolium L. Nasturtium officinale L. Cochlearia officinalis L. Cochlearia Armoracia L. Thlaspi arvense L. Sinapis nigra L. Sinapis alba L. Capsella bursa pastoris. Raphanus sativus L. Erysimum alliaria L.

g) Cistiflorae.

α) Resedaceae: Reseda odorata L.

β) Violaceae: Viola odorata L.

γ) Canellaceae: Canella alba Murr.

δ) Ternströmiaceae: Thea chinensis Sims.

ε) Dipterocarpeae: Dipterocarpus turbinatus, incarnus, alatus, costatus.

h) Columniferae.

α) Tiliaceae: Tilia grandifolia Ehrh. Tilia parvifolia Ehrh.

i) Gruinales, Storchschnabelgewächse.

α) Geraniaceae: Pelargonium Radula. Pelargonium odoratissimum. Pelargonium roseum. Pelargonium capitatum Ait. Geranium L.

β) Tropaeolaceae: Tropaeolum majus L.

k) Terebinthinae.

[Sechste Gruppe: Flüchtige Oele der Terebinthineen. Nr. 72 bis 93].

α) Rutaceae: Ruta graveolens L. Diosma betulina. Pilocarpus pennatifolius. Galipea Cusparia St. Hilaire.

β) Aurantiaceae: Citrus vulgaris Risso. Citrus Aurantium Risso. Citrus Bergamia Risso. Citrus Limonum Risso. Citrus medica Risso. Citrus Limetta Risso. Citrus Lumia Risso. Citrus Bigaradia.

γ) Burseraceae: Balsamea Myrrhe Engl. Boswellia Carteri Burtw. Boswellia serrata Stckh. Boswellia papyrifera Hochst. Amyris Plumierii D. C. Icica Icicariba D. C. Canarium commune L. Icica altissima. Amyris balsamifera L. Amyris Linaloë. Bursera Gummifera. Hedwigia balsamifera.

δ) Anacardiaceae: Pistacia Lentiscus L.

ε) Simarubaceae: Xanthoxylum Hamiltonianum.

l) Aesculinae.
α) Polygalaceae: Polygala Senega L.
m) Frangulinae.
α) Vitaceae: Vitis vinifera L.
n) Tricoccae
α) Euphorbiaceae: Croton Eluteria Benn.
o) Umbelliflorae, Doldenblütler.

[Siebente Gruppe: Flüchtige Oele der Umbelliferen. Nr. 94 bis 117.]

α) Umbelliferae: Cicuta virosa L. Pastinaca sativa L. Heracleum Sphondylium L. Heracleum giganteum L. Pimpinella anisum L. Pimpinella saxifraga L. Pimpinella magna L. Foeniculum officinale All. Foeniculum dulce D. C. Pimpinella nigra Willd. Phellandrium aquaticum L. Anethum graveolens L. Carum Carvi L. Carum Ajowan Benth. Cuminum Cyminum L. Petroselinum sativum L. Athamanta Oreoselinum Mönch. Apium graveolens L. Angelica archangelica L. Levisticum officinale Koch. Euryangium Sumbul Kauff. Dorema Ammoniacum Don. Ferula Scorodasma B. A. Ferula Narthex Boiss. Ferula Opoponax L. Ferula galbaniflua Boiss. Ferula rubricaulis Boiss. Ferula Persica Willd. Daucus Carota L. Imperatoria Ostruthium L. Coriandrum sativum L.

[Achte Gruppe: Flüchtige Oele der Saxifragaceen, Myrtaceen, Rosaceen, Drupaceen, Papilionaceen, und Cäsalpiniaceen. Nr. 118 bis 132.]

p) Saxifraginae Steinbrechgewächse.
α) Saxifragaceae: Liquidambar orientale Mill. Philadelphus coronarius L.
q) Myrtiflorae, Myrtenblütler.
α) Myrtaceae: Melaleuca Leucadendron L. Melaleuca minor Sm. Melaleuca Cajeputi Roxb. Myrtus Cheken. Myrtus Pimenta L. Myrtus Tabasco W. Myrtus pimentoïdes Nees; Pimenta acris W. Myrtus communis L. Eucalyptus globulus L. Eucalyptus amygdalina L. Eucalyptus oleosa, sideroxylon, corymbosa, obliqua, fissilis, odorata, longifolia, rostrata, viminalis, resinifera, Bayleyana, microcorys, dumosa, dealbata, maculata, citriodora, Staigeriana, Backhousia, Haemastoma. Caryophyllus aromaticus L.
r) Rosiflorae, Rosenblütler.
α) Roseae: Rosa centifolia L. Rosa moschata Mill. Rosa damascena Mill. Rosa provincialis. Rosa alba L.
β) Spiraeae: Spiraea Ulmaria L. Spiraea digitata, lobata, filipendula, aruncus, sorbifolia.
γ) Drupaceae: Amygdalus communis L. Prunus Laurocerasus L. Prunus Persica L. Prunus virginiana
s) Leguminosae.
α) Papilionaceae: Myroxylon Peireirae Baill. Toluifera Balsamum L. Melilotus officinalis L. Melilotus coerulea Lam. Melilotus alba. Pterocarpus santalinus L.
β) Caesalpiniaceae: Copaïfera Jacquini Desf., guianensis Desf., multijuga Hayne, Martii H., nitida Mart., coriacea H., bracteata Mars., pubiflora Mart. Cassia farnesiana.

2. Sympetalae oder Monopetalae.
a) Bicornes.

[Neunte Gruppe: Flüchtige Oele der Erikaceen, Oleaceen, Labiaten und Verbenaceen. Nr. 133 bis 157.]

α) Ericaceae: Gaultheria punctata, leucocarpa. Gaultheria procumbens L. Ledum palustre L. Andromeda Leschenaultii.

b) Contortae.

α) Oleaceae: Syringa vulgaris L. Jasminum officinale, grandiflorum.

c) Tubiflorae.

α) Convolvulaceae: Convolvulus scoparius L., floridus L.

d) Labiatiflorae, Lippenblütler.

α) Labiatae: Thymus vulgaris L. Monarda punctata L. Thymus Serpyllum L. Mentha piperita L. Mentha viridis L. Mentha crispa L. Mentha crispata Schrad. Mentha Pulegium L. Pulegium micranthum. Hedeoma pulegioides Pers. Melissa officinalis L. Lavandula vera D. C. Lavandula spica D. C. Rosmarinus officinalis L. Ocymum Basilicum L. Pogostemon Patchouly Pell. Urena lobata. Salvia officinalis L. Hyssopus officinalis L. Origanum vulgare L. Origanum hirtum Koch, smyrnaeum Benth., creticum. Origanum Majorana L. Satureja hortensis L. Satureja montana.

β) Verbenaceae: Verbena officinalis L., chamaedrifolia Chuss., incisa Hook., triphylla Herit.

[Zehnte Gruppe: Flüchtige Oele der Kaprifoliaceen, Valerianaceen, Kompositen, Santalaceen und Aristolochiaceen. Nr. 158 bis 176.]

e) Rubiinae.

α) Caprifoliaceae: Sambucus nigra L.

f) Aggregatae.

α) Valerianacea: Valeriana officinalis L. Valeriana celtica L., dioica L., angustifolia.

β) Compositae: Anthemis nobilis L. Matricaria Chamomilla L. Matricaria Parthenium L. Artemisia maritima L. Artemisia vulgaris L. Artemisia Dracunculus L. Artemisia Absynthium L. A. Stechmanniana. Achillea millefolium L. Achillea ageratum L. Achillea moschata Wlff., atrata L., nobilis L., Erigeron canadense L. Tanacetum vulgare L. Arnica montana L. Inula Helenium L. Carlina acaulis L. Dahlia pinnata. Chrysanthemum cinerariaefolium, roseum.

g) Hysterophyta.

α) Santalaceae: Santalum album L.

β) Aristolochiaceae: Aristolochia Clematitis L. Aristolochia Serpentaria Jacq. Asarum europaeum L. Asarum canadense

Ueber die Ausbeute an flüchtigem Oele bei der Gewinnung der letzteren aus verschiedenen Pflanzen sind bei Besprechung der einzelnen flüchtigen Oele sehr zahlreiche Mitteilungen gemacht. Hier mag daher nur eine Uebersicht gegeben sein, welche, da sie im technischen Großbetriebe, in der Fabrik ätherischer Oele und Essenzen von Schimmel & Komp. in Leipzig gewonnene Resultate wieder gibt, jedenfalls den großen Vorzug zweifelloser Richtigkeit besitzt (vergl. Bericht der Firma vom Oktober 1887 oder Wagners Jahresb. 33, 1887, S. 793).

| 100 Kilogramm geben | Kilogramm ätherisches Oel | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Ajowansamen . . . | 3,00 | |
| Alantwurzel . . . | 0,60 | |
| Angelikasamen . . . | 1,15 | |
| Angelikawurzel . . . | 0,75—1,00 | |
| Anissamen . . . . | 2,80 | russisch. |
| | 2,40 | thüringisch. |
| | 3,00 | spanisch. |
| | 1,30 | levantisch. |
| Arnikablüten . . . | 0,04 | |
| Arnikawurzel . . . | 1,10 | |
| Asafoetida . . . . | 3,25 | |
| Bärentraube . . . | 0,01 | von Uva Ursi. |
| Baldrianwurzel . . | 0,95 | |
| Basilikumkraut . . . | 0,04 | frisch. |
| Bayblätter . . . . | 2,30—2,60 | |
| Beifußkraut . . . | 0,04 | |
| Beifußwurzel . . . | 0,10 | |
| Betelblätter . . . | 0,55 | |
| Birkenteer . . . . | 20,00 | von Betula alba. |
| Bukkoblätter . . . | 2,60 | von Barosma crenulata. |
| Cedernholz . . . . | 3,50 | |
| Chekenblätter . . . | 1,00 | |
| Dillsamen . . . . | 3,80 | deutscher. |
| | 2,00 | ostindischer. von Anethum Sowa. |
| Elemiharz . . . . | 17,00 | |
| Eukalyptusblätter . . | 3,00 | trocken, von E. globulus. |
| Feldkümmel . . . | 0,20 | |
| Fenchelsamen . . . | 5,00—5,60 | sächsischer. |
| | 2,20 | ostindischer von Foeniculum Panmorium |
| Fliederblumen . . . | 0,03 | |
| Galbanumharz . . . | 6,50 | |
| Galgantwurzel . . | 0,75 | |
| Haselwurz . . . . | 1,10 | |
| Herakleumsamen . . | 1,00 | von H. Sphondylium. |
| Hopfenblüte . . . | 0,70 | |
| Hopfenmehl . . . | 2,25 | |
| Ingerwurzel . . . | 2,60 | afrikanisch. |
| | 2,00 | bengalisch. |
| Iriswurzel . . . . | 0,10 | |
| Ivakraut . . . . | 0,40 | |
| Kalmuswurzel . . . | 2,80 | |
| Kamillen, deutsch . . | 0,28 | |
| Kardamomen . . . | 4,00—6,00 | |
| Kaskarillrinde . . . | 1,75 | |
| Kassiablüten . . . | 1,35 | |
| Kassiazimmt . . . | 1,50 | aus Cassia lignea. |

| 100 Kilogramm geben | Kilogramm ätherisches Oel | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Koriandersamen . . | 0,80 | thüringisch. |
| | 0,60 | holländisch. |
| | 0,15 | ostindisch. |
| Krauseminzkraut . . | 1,00 | |
| Kubeben . . . . . | 12,00—16,00 | |
| Kümmelsamen . . . | 4,00 | kultivierter deutscher. |
| | 5,00 | „ ostpreußischer. |
| | 6,00—7,00 | wilder deutscher. |
| | 3,00 | „ wilder russischer. |
| Kulilabanrinde . . . | 3,40 | |
| Kurkumawurzel . . | 5,20 | |
| Lavendelblüten . . . | 2,90 | deutsche. |
| Liebstockwurzel . . . | 0,60 | |
| Linaloëholz . . . . | 5,00 | von Elaphrium graveolens. |
| Lorbeeren . . . . | 1,00 | |
| Lorbeerblätter . . . | 2,40 | |
| Lorbeer, kalifornisch . | 7,60 | von Oreodaphne Californica. |
| Majorankraut . . . | 0,35 | frisch. |
| | 0,90 | trocken. |
| Mandeln, bitter . . | 0,40—0,70 | |
| Matikoblätter . . . | 2,40 | |
| Meisterwurz . . . | 0,80 | |
| Melissenkraut . . . | 0,10 | |
| Micheliarinde . . . | 0,30 | von Michelia Nilagirica. |
| Möhrensamen . . . | 1,65 | |
| Moschussamen . . . | 0,20 | von Hibiscus Abelmoschus. |
| Moschuswurzel . . | 0,30 | von Ferula Sumbul. |
| Mukatblüten . . . | 11,00—16,00 | |
| Muskatnüsse . . . | 8,00—10,00 | |
| Mutterkraut . . . | 0,03 | |
| Myrrhen . . . . | 2,50— 6,50 | |
| Nelken . . . . . | 17,50—19,00 | |
| Nelkenstiele . . . . | 6,00 | |
| Nelkenwurzel . . . | 0,04 | von Geum urbanum. |
| Olibanumharz . . . | 6,30 | |
| Opopanaxharz . . . | 6,50 | |
| Pappelknospen . . . | 0,50 | |
| Pastinaksamen . . . | 2,40 | |
| Patschulikraut . . . | 1,50—4,00 | |
| Perubalsam . . . | 0,40 | |
| Pestwurzel . . . . | 0,06 | von Tussilago Petosites. |
| Petersilienkraut . . | 0,30 | |
| Petersiliensamen . . | 3,00 | |
| Pfeffer, schwarzer . . | 2,20 | |
| Pfefferminze . . . | 0,30 | frisch. |
| | 1,00—1,25 | trocken. |

| 100 Kilogramm geben | Kilogramm ätherisches Oel | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Pfirsichkerne . . . | 0,80—1,00 | |
| Piment . . . . . | 3,50 | |
| Pimpinellwurzel . . | 0,03 | |
| Porsch . . . . . | 0,35 | |
| Rainfarrnkraut . . | 0,15 | |
| Rautenkraut . . . | 0,18 | |
| Römisch Kamillen . . | 0,70—1,00 | |
| Römisch Kümmel . . | 3,00 | Mogadore-Samen. |
| | 4,20 | syrischer „ |
| | 2,25 | ostindischer „ |
| Rosen . . . . . | 0,05 | frisch, von Rosa centifolia. |
| Rosenholz . . . . | 0,04 | |
| Sadebaumkraut . . | 3,75 | |
| Salbeikraut . . . | 1,40 | deutsch. |
| Santelholz . . . . | 4,50 | ostindisch. |
| Sassafrasholz . . . | 2,60 | |
| Schafgarbenkraut . . | 0,80 | |
| Schlangenwurzel . . | 2,80—3,25 | kanadisch, von Asarum Canadense. |
| | 2,00 | virginisch, von Aristolochia Serpentaria. |
| Schwarzkümmelsamen | 0,30 | |
| Selleriekraut . . . | 0,20 | |
| Selleriesamen . . . | 3,00 | |
| Senfsamen . . . . | 0,75 | deutscher. |
| | 0,59 | ostindischer. |
| | 0,50 | russischer, von Sinapis Juncea. |
| Spanischhopfenkraut . | 3,50 | von Origanum creticum. |
| Speickwurzel . . . | 1,00 | von Valeriana celtica. |
| Sternanis . . . . | 5,00 | chinesisch, von Illicium anisatum. |
| | 1 00 | japanisch, von Illicium religiosum. |
| Storax . . . . . | 1,00 | |
| Vetiverwurzel . . . | 0,20—0,35 | |
| Wachholderbeeren . . | 0,50—0,70 | deutsche. |
| | 0,10—1,20 | italienische. |
| Wasserfenchelsamen . | 1,30 | |
| Wermutkraut . . . | 0,30—0,40 | |
| Ysopkraut . . . . | 0,40 | |
| Zimmt von Ceylon . | 0,90—1,25 | |
| „ weißer . . . | 1,00 | von Canella alba. |
| Zittwersamen . . . | 2,00 | von Artemisia maritima. |
| Zittwerwurzel . . . | 1,30 | von Curcuma Zedoariae. |

Zweites Kapitel.

# Die flüchtigen Oele; ihre Abstammung und Gewinnung; ihre Eigenschaften und Verwendungen.

---

## Erste Gruppe: Flüchtige Oele der Koniferen.

Die Familie der Nadelhölzer oder Koniferen liefert eine große Anzahl ätherischer Oele, welche teils aus ihrem Balsam, dem Terpentin, teils aus dem Holze, den Zweigen und Zweigspitzen, wie auch aus den Nadeln gewonnen werden, und zwar zumeist durch Destillation mit Wasser oder Wasserdämpfen, zum Teil auch durch trockene Destillation. Am wichtigsten sind die aus Terpentin erhaltenen flüchtigen Oele, welche man mit dem gemeinsamen Namen der Terpentinöle bezeichnen kann.

Im einzelnen kommen die folgenden Unterfamilien und Spezies in Frage.

Unterfamilie der Kupressineen.

Thuja occidentalis L., gemeiner Lebensbaum; liefert das Thujaöl.
Juniperus communis L., Wachholder; liefert das Wachholderbeeröl.
Juniperus Sabina L., Sadebaum; liefert das Sadebaumöl.
Juniperus Virginiana L., virginische Ceder; liefert das Cedernholz- und Cedernöl.

Unterfamilie der Taxodineen.

Sequoia gigantea Torr., kalifornischer Mammutbaum; liefert das Sequojaöl.

Unterfamilie der Abietineen.

Pinus maritima Poir., Strandkiefer; aus dem Terpentin das französische Terpentinöl.
Pinus australis Michx., Besenkiefer; } aus dem Terpentin das amerikanische oder englische Terpentinöl.
Pinus Taeda L., Weihrauchkiefer; }
Pinus silvestris L., gemeine Kiefer; das Terpentin liefert deutsches, polnisches, russisches Terpentinöl; die Nadeln geben das sog. Fichtennadelöl.
Pinus Pumilio Haenke, Latschenkiefer; Nadeln und Zweige ergeben das Latschenkiefernöl.
Pinus Picea L., Weiß- oder Edeltanne; aus Samen und Zapfen erhält man die Edeltannenöle.

Die Aufzählung bei den Abietineen ist nicht vollständig, wie aus nachfolgender Besprechung der betreffenden ätherischen Oele hervorgeht; namentlich fehlen noch einige Tannen- und Lärchenarten.

Was die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Koniferenöle anlangt, so läßt sich darüber allgemein nur aussagen, daß alle Oele leichter als Wasser sind, gewöhnlich bei 160 bis 170° sieden und meist terpentin-

artig riechen, und weiter, daß sie fast alle vorwiegend aus Terpenen, und zwar meist sogar aus eigentlichen Terpenen bestehen. Freilich besitzen sie alle Neigung, sich zu oxydieren.

### 1. Das Lebensbaum- oder Thujaöl.

Oleum Thujae. — Das Oel wird aus Blättern und Zweigen des gemeinen Lebensbaumes (Thuja occidentalis L.) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Ertrag 1 Prozent. Das Oel ist im frischen Zustande farblos, wird jedoch bald gelb bis gelblichgrün. Es ist dünnflüssig und besitzt einen scharfen kampherartigen, unangenehm an Rainfarnöl erinnernden Geruch. Der Geschmack ist scharf kampherartig, die Dichte 0,91 bis 0,925. Der Siedepunkt ist nicht konstant, steigt vielmehr von 160 bis 250°; der Hauptanteil geht zwischen 180 und 210° über. Das Oel ist im Wasser wenig, dagegen in Weingeist oder Aether leicht löslich. Die Zusammensetzung ist zuerst von Schweizer (Journal für praktische Chemie 30, 1843, S. 376), neuerdings von E. Jahns (Chem. Centralbl. [3], 15, 1884, S. 39) untersucht worden. Schweizer fand im Lebensbaumöle zwei verschiedene sauerstoffhaltige Bestandteile, dagegen keinen Kohlenwasserstoff. Nach ihm beginnt das Oel bei 190° zu sieden und liefert zwischen 193 und 197° die Hauptfraktion von der Zusammensetzung $C_5H_8O$, während die Fraktion 197 bis 206° die Formel $C_8H_{14}O$ besitzt. Bei 206° bleibt ein unbedeutender rotgefärbter Rückstand. Ein fünfmal über Aetzkali gereinigtes Oel entsprach dagegen in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}O$, während der Rückstand an alkalische Lauge eine kleine Menge Karvakrol abgibt. Zu etwas anderen und wohl richtigeren Resultaten gelangte Jahns. Er stellte zunächst die Anteile, welche bei verschiedenen Temperaturen übergehen, wie folgt, fest:

| | | |
|---|---|---|
| 160 bis 180° . . . . | 8 Prozent | zeigen saure Reaktion wegen eines Gehaltes an Essigsäure und wenig Ameisensäure. |
| 180 „ 190° . . . . | 24 „ | |
| 190 „ 200° . . . . | 46 „ | |
| 200 „ 210° . . . . | 12 „ | |

Weitere 7 Prozent gehen bei 210 bis 250° über, während 3 Prozent im Rückstand bleiben. Aus den ersten vier Fraktionen läßt sich ein Terpen $C_{10}H_{16}$ isolieren, welches etwa 10 Prozent des rohen Oeles ausmacht und dem Australen nahe steht (Geruch nach Terpentinöl; $D = 0{,}852$ bei 15°; $[\alpha]_D = + 36{,}7°$). Den Hauptbestandteil des Lebensbaumöles bildet aber das Thujol $C_{10}H_{16}O$, welches kampherartig riecht und schmeckt, $D = 0{,}924$ und Brechungsindex für $D = 1{,}452$ bei 18° besitzt und als Rechtsthujol mit 197 bis 199° Siedepunkt und $[\alpha]_D = + 7{,}21°$, sowie Linksthujol mit 195 bis 197° Siedepunkt und $[\alpha]_D = - 8{,}28°$ in dem Oele sich vorfindet. Sonach enthielte also das Thujaöl etwa 10 Prozent Terpen (Rechtspinen?) und 96 Prozent Thujol, neben geringen Mengen von Essigsäure und Spuren von Ameisensäure. Zu bemerken ist, daß Schweizer bei der Einwirkung von Jod auf das Oel einen Kohlenwasserstoff erhielt, den er Thujon nannte und welcher bei 165 bis 175° überging, farblos war, nach Terpentinöl roch und einen scharfen Geschmack besaß. Wird nämlich Thujaöl mit Jod versetzt, so löst es davon beträchtliche Mengen auf und bei gelindem Erwärmen erhitzt sich die Flüssigkeit so, daß sie einige Zeit von selbst weiter siedet. Hierbei geht das Thujon über. Wird der Rückstand dann weiter erhitzt und das Destillat mit Kalilauge behandelt, so scheidet sich eine geringe Menge eines an Kolophen erinnernden Kohlenwasserstoffs aus, während sich die Hauptmasse auflöst; aus der alkalischen Lösung scheidet Säure Karvakrol ab. Von sonstigen Reaktionen des Oeles sind zu erwähnen: Die Schwarzfärbung durch Kalilauge und die Verharzung durch Schwefelsäure, wie durch Kalium. Bei der Einwirkung des Kaliums tritt keine Wasserstoffentwickelung ein.

### 2. Das Wachholderbeeröl.

Oleum Juniperi baccarum. — Essence de genièvre. — Juniperberry-oil.

Vorkommen, Gewinnung, Ertrag. Der Wachholder (Juniperus communis L.) kommt im ganzen nördlichen Europa so häufig vor,

daß eine genauere Beschreibung desselben überflüssig erscheint. Die bekannten blauschwarzen Beeren (Scheinbeeren) des Wachholders enthalten nach Zeller einen Balsam, der wahrscheinlich durch Oxydation des Oels entstanden ist. Hieraus geht hervor, daß frische junge Beeren mehr Oel liefern, als voll ausgereifte oder gelagerte Beeren; doch sollen die Beeren reif, d. h. zweijährig sein, ehe sie zur Gewinnung verwendet werden (Stohmann). Grüne Beeren liefern ein leichter flüchtiges und ein schwerer flüchtiges Oel, schwarze Beeren nur das letztere. Der Oelgehalt der Beeren scheint im Norden zuzunehmen und in kälteren, feuchteren Jahrgängen ein größerer zu sein, als in heißen trocknen (Maier); im Handel bevorzugt werden italienische, dann ungarische Beeren. Die Gewinnung erfolgt in der Weise, daß man die Beeren zuerst sorgfältig zerquetscht oder zerstampft, um die den Samen aufsitzenden, durch Hülle und Mark geschützten Oelbehälter gehörig zu öffnen. Alsdann maceriert man mehrere Stunden mit Wasser und beginnt hierauf die Destillation durch Dampf. Man muß sehr langsam zunehmende Hitze verwenden, so daß erst nach etwa 3 Stunden die Destillation flott im Gange ist. Der Ertrag ist ein sehr verschiedener, je nach Beschaffenheit der Beeren. Reife grüne Beeren sollen nach Steer bei direkter Destillation mit Wasser 0,4 Prozent ergeben; den Ertrag von unreifen grünen Beeren führen verschiedene Autoren zu 0,32 bis 2 Prozent, den von reifen schwarzen Beeren zu 1 bis 1,7 Prozent für frische und 0,5 bis 1,4 Prozent für einjährige Beeren an (Maier). Flückiger führt für deutsche Wachholderbeeren 0,7 Prozent und für ungarische 1,2 Prozent ätherisches Oel an, während H. Unger (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 78) für unterfränkische Beeren Anfang Oktober 0,543, Ende Oktober 0,47 und im November 0,489 Prozent erhielt. Vergl. S. 181.

Die Rückstände von der Gewinnung des Wachholderbeeröles werden zur Gewinnung des Wachholdersaftes (Succus Juniperi) verwendet, welcher eine pharmazeutische Anwendung findet (Bericht von Schimmel & Komp.; Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 451). Dietrich behauptet allerdings, der Wachholdersaft werde vor der Gewinnung des ätherischen Oeles bereitet, was nach Weppen und Lüders nicht stimmt, wenn auch die Pharmakopöeware vor Abtreibung des Oeles hergestellt wird (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1283. — Rep. S. 352.)

Physikalische Eigenschaften. Wie der Ertrag an Wachholderbeeröl mit der Beschaffenheit der Beeren sehr wechselt, so sind auch die physikalischen Eigenschaften des Oels je nach Alter und Reife der Beeren verschieden. Die Farbe des Oels ist gelblich, bräunlichgelb, ja grünlich, während frisch rektifiziertes Oel wasserhell ist. Letzteres besitzt Dünnflüssigkeit; aber an der Luft, ja selbst im geschlossenen Gefäße wird das Oel infolge von Verharzung dickflüssig. Der Geruch ist durchdringend charakteristisch (gewürzhaft nach Wachholderbeeren, etwas an Terpentinöl erinnernd), der Geschmack balsamisch bitterlich und brennend. In Wasser ist das Oel wenig löslich; es löst sich in 10 Teilen Weingeist und mischt sich klar mit 0,5 Teilen absolutem Alkohol, während größere Mengen des letzteren Trübung hervorrufen. In Aether ist es leicht löslich. Die Dichte des Oels wird zu 0,8392 bis 0,911 angegeben, neuerdings von R. Williams (Chem. News. 60, 1889, p. 175) zu 0,872 bis 0,881 bei 15,55° C. H. Unger fand für Oel aus unterfränkischen Beeren Anfang Oktober D = 0,873 bei 13°; Ende Oktober D = 0,862 bei 15° und im November D = 0,858 bei 17°. Es scheint sonach die Dichte mit wachsender Reife der Beeren abzunehmen. Das Oel siedet bei 150 bis 282°; Williams gibt 171 bis 182° an. Das Oel ist

linksdrehend und erstarrt in bedeutender Kälte zum größten Teil (Askinson). Das von H. Hänsel in Pirna in den Handel gebrachte terpenfreie Wachholderbeeröl besitzt nach Schweißinger (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 982) die Dichte 0,9108 bei 15°; seine Hauptfraktion siedet bei 230 bis 240°. Die Drehung im Halbschattenapparat von Schmid und Hänsch betrug — 60° (bei 100 mm Röhrenlänge).

Zusammensetzung und chemische Eigenschaften. Nach Blanchet und Sell besteht das aus unreifen Beeren erhaltene Oel aus zwei verschiedenen Anteilen, von welchen der flüchtigere zwischen 155 und 163° übergeht, und gleichzeitig nach Wachholderbeeren und Tannennadeln riecht, der schwerer flüchtige dagegen zwischen 163 und 280° siedet. Die flüchtigere Fraktion im chemisch reinen Zustande ist fast geruchlos, hat $D = 0{,}8392$ bei 25°, kocht bei 155° und gibt mit gleichen Teilen absoluten Alkohols eine klare Mischung, welche sich auf Mehrzusatz von Alkohol wieder trübt. In absolutem Aether löst diese Fraktion sich in allen Verhältnissen und mit Jod explodiert sie lebhaft. Die zweite Fraktion riecht im reinen Zustande sehr stark nach Wachholderbeeren, hat $D = 0{,}8784$ bei 25°, siedet bei 205° und oxydiert sich in Luft sehr leicht. In 8 Teilen absolutem Alkohol löst sich die Flüssigkeit auf; mit Jod explodiert sie jedoch nicht. Beide Fraktionen besitzen die Formel $C_{10}H_{16}$, enthalten also Terpene. Dieselben sind nach Soubeiran und Capitaine nicht vollständig zu trennen (J. Pharm. [2], 26, 1840, S. 78). Nach Wallach besteht das Oel zu einem Drittel aus sehr schwach linksdrehenden Pinen. An der Luft nimmt das Wachholderbeeröl Sauerstoff auf, wobei sich ein Stearopten, der Wachholderkampher, bildet und nach längerem Stehen abscheidet. Nach Buchner bildet der Kampher farblose durchsichtige Tafeln, die beim Erhitzen schmelzen, unzersetzt flüchtig sind, in Wasser etwas, in Weingeist leichter und in Aether sehr leicht sich lösen und aus Alkohol in federartig gruppierten Kryställchen sich ausscheiden. Der Wachholderkampher ist spezifisch schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaktion. Die Zusammensetzung des Wachholderkamphers läßt sich wahrscheinlich durch die Formel $C_{10}H_{16}O, H_2O$ ausdrücken. — Bleibt Wachholderbeeröl längere Zeit mit Wasser (besonders mit warmem) in Berührung, so geht es in das Wachholderbeerölhydrat über, welches krystallisiert. Auch nimmt das Wasser, welches mit dem Oele in Berührung war, saure Reaktion infolge der Bildung von Ameisensäure an; ja selbst das Oel reagiert sauer, sobald es längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung stand. Leitet man in Wachholderbeeröl trockenen Chlorwasserstoff ein, so färbt es sich dunkel; aber selbst bei Abkühlung auf —20° scheidet sich kein festes Chlorhydrat ab. Die rektifizierte flüssige Verbindung ist farblos, hat die Dichte 1,029, ist linksdrehend, wie das Oel selbst und besitzt die Formel $C_{15}H_{24}, 2HCl$. Das hierin enthaltene Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ hat Soubeiran mit dem Namen Juniperilen belegt.

Nach dem Bericht von Schimmel & Komp. vom April 1890 soll der eigentümliche Wachholdergeruch des Oeles durch eine über 180° siedende Substanz bedingt sein, welche wahrscheinlich der Essigsäureester eines den Terpenen nahe stehenden Körpers ist. Die höher siedenden Anteile des Oeles bestehen aus Sesquiterpen, welches ein bei 118° schmelzendes Chlorhydrat liefert.

Läßt man Brom und Wasser auf das Oel wirken, so entstehen bromhaltige Derivate. Mit Jod soll nach Blanchet Oel aus reifen Beeren nicht, solches aus unreifen Beeren sehr heftig explodieren. Nach Williams absorbiert das Oel 0,52 bis 3,7 Prozent Aetzkali, 230,38 bis 248,59 Prozent Jod und 220 Prozent Brom, nach Knopp 250 Prozent Brom. Wird das Oel mit Chlorkalk destilliert, so entsteht neben viel Kohlensäure auch Chloroform.

Verwendung, Verfälschung. Das Wachholderbeeröl wird hauptsächlich in der Likörfabrikation angewendet. So sind Genever (Genièvre), Gin, Steinhäger u. s. w. Wachholderbeerbranntweine, welche man in der Regel durch Destillation von Sprit über Wachholderbeeren oder durch Zusatz der letzteren zur gärenden Maische erhält. Auch als Heilmittel kommt es in geringeren Mengen zur Verwendung; so innerlich (auf Zucker oder in alkoholischer Lösung) als harntreibendes Mittel, wie gegen Magenschwäche, gewisse rheumatische Erkrankungen u. s. w.; ferner äußerlich (mit

2 bis 5 Teilen Fett als Salbe oder auch für sich) zu Einreibungen bei Nervenschmerzen, Geschwulsten und Lähmungen. In kleineren Mengen innerlich angewendet bewirkt es einen eigentümlichen Veilchengeruch des Harns. Da das Wachholderbeeröl wohlfeil ist, wird es höchstens mit Terpentinöl verfälscht.

### 3. Das Wachholderholzöl.

Oleum ligni Juniperi. Dasselbe ist (nach Maier) ein wasserhelles dünnflüssiges Oel mit D = 0,87, von saurer Reaktion, starkem Wachholdergeruch und bitterscharfem balsamischem Geschmack. Nach Hagen liefern 100 kg Holz 1,111 kg Oel. Nach Deite ist jedoch Wachholderholzöl nichts weiter, als über Wachholderholz rektifiziertes Terpentinöl.

### 4. Das Kade- oder Radiöl.

Dieses Oel führt auch den Namen Kranewettöl (Oleum Cadinum; O. Juniperi empyreumaticum) und wird durch trockene Destillation einer im südlichen Frankreich heimischen strauchartigen Wachholderart (Juniperus Oxycedrus L. und J. phoenicea L.) gewonnen. Das rohe Oel ist eine dunkelbraune, holzteerartige Flüssigkeit mit empyreumatischem Geruche, welche in der Tierheilkunde Anwendung findet (Weidinger, Seubert). Das Radiöl hat neuerdings deshalb ein gewisses Interesse gewonnen, weil O. Wallach es benutzte, um daraus Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ zu erhalten (Liebigs Ann. 238, 1887, S. 82). Derselbe trieb nämlich mit gespannten Wasserdämpfen die flüchtigen Anteile des Oeles ab, befreite das Destillat durch Alkohol von den Phenolen und rektifizierte es dann über festem Aetzkali. Die Hauptfraktion dieses rektifizierten Oeles kochte bei 260 bis 280° und bestand aus Sesquiterpen.

### 5. Das Sadebaumöl,

auch Sevenbaumöl genannt. Oleum Sabinae. Essence de sabine. Savin, sabine oil.

Das Oel wird durch Destillation der Zweige, Blätter und Aestchen des Sade- oder Sevenbaumes (Juniperus Sabina L.) gewonnen. Der Ertrag ist verschieden, je nach dem Alter der angewendeten Pflanzenteile. Frische Blätter und Zweige liefern 1,3 bis 3,1 Prozent, trockene Blätter 2 bis 3 Prozent und frische Beeren über 10 Prozent Oel. Es wird sich somit die Verwendung von trockenen Blättern empfehlen; dagegen ist kein Unterschied im Ertrag bezüglich der im Norden oder im Süden gewonnenen Blätter zu verzeichnen. Das aus frischen Blättern gewonnene oder rektifizierte Oel ist wasserhell, wird aber allmählich gelblich und gelb, ja im Sonnenlichte rot. Frisches Oel ist dünnflüssig; es oxydiert sich aber leicht und wird hierdurch dickflüssiger. Der Geruch ist durchdringend widerlich nach Sadebaum, der Geschmack gewürzhaft brennend, unangenehm bitter und scharfsalzig. Ein gutes Oel hat die Dichte 0,91 bis 0,94; frisch rektifiziertes 0,89 bis 0,91. Der Siedepunkt liegt bei 155 bis 161°. Das Oel ist im gleichen Volumen Alkohol oder im doppelten Volumen starken Weingeistes klar löslich; Mehrzusatz von Weingeist bewirkt opalisierende Trübung. Nach Dumas ist das Oel dem Terpentinöl isomer, besteht also aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Nach Wallach enthält es außerdem geringere Mengen eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$, gibt also auch die charakteristische Farbenreaktion des Sesquiterpens, sowie das Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}2HCl$. Auf der Haut ruft das Oel Rötung und Entzündung hervor; innerlich genommen wirkt es auf den Uterus ein und dient daher als Abortivum, wie als Emmenagogum. In größeren Mengen innerlich gebraucht, wirkt es giftig. Auch als äußerliches Mittel wird es angewendet (zum Einlegen in kariöse Zähne, zu Einreibungen, Salben und Pflastern) und bildet seines durchdringenden Geruches wegen ein gutes Mittel gegen Wanzen. Verfälscht wird es mit Terpentinöl und Petroleum.

### 6. Das Cedernholzöl,

auch virginisches Cedernöl genannt. Oleum Cedrae Virginicae. Essence de Cedre. Red cedar oil.

Vorkommen, Gewinnung, Ertrag. Das Holz der virginischen, amerikanischen oder roten Ceder (Juniperus Virginiana L.), welches vielfach zu Cigarrenkästchen, Bleistiften u. s. w. verwendet wird, erhält seinen angenehmen Geruch durch ein ätherisches Oel, welches man aus dem feingeraspelten Holze, den Spänen, den Abfällen bei der Bleistiftfabrikation u. s. w. durch Dampfdestillation gewinnt. Namentlich die letztgenannten Abfälle, welche 2 bis 3 Prozent Oel ergeben, sind technisch wichtig. Man arbeitet die Abfälle erst gründlich mit Wasser durch und läßt sie 12 bis 24 Stunden mit Wasser stehen, worauf man zur Destillation vorschreitet. Ferner wird das Oel auch aus dem fälschlich so genannten Cubacedernholz gewonnen, welches von Cedrela-Arten (zu den Meliaceae gehörig) abstammt und zu Cigarrenkistchen verwendet wird, namentlich das Holz von Cedrela odorata kommt in Frage. Endlich soll auch westindisches oder Zuckerkistenholz Benutzung finden. Ob das Oel aus beiden letzteren Holzarten wirklich Cedernholzöl ist, erscheint zweifelhaft (Mierzinski). — Cedernholz ist dem Wurmfraß nicht unterworfen. Ein alkoholischer Auszug des Cedernholzes, durch den Farbstoff desselben rot gefärbt, bildet die Cederntinktur, welche den Hauptbestandteil des Zahnmittels „Eau de Botot“ ausmacht (Hirzel). Nach den Mitteilungen von Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419. — 11, 1887, S. 449) gewinnt man das Cedernholzöl in Amerika, indem man die aus den Trockenkammern der Bleistiftfabriken entweichenden Dämpfe verdichtet. Das so erhaltene Oel ist aber bedeutend schlechter, als das durch Destillation des Holzes erhaltene, da es nur den leichter flüchtigen Anteil des Cedernholzöls, nicht aber den wesentlicheren schwerflüchtigen enthält.

Physikalische Eigenschaften. Nach den älteren Angaben, von Ph. Walter herrührend (Journ. f. prakt. Chem. 39, 1841, S. 247. — 48, 1843, S. 35), wäre das rohe Oel eine feste, weiße, krystallinische Masse mit rötlichem Scheine, welches in der Hauptmasse bei 282° destilliert und ausgeschmolzenem Zustande bei 27° wieder erstarrt, wobei das Thermometer plötzlich bis 32° steigt. Der feste Anteil schmilzt bei 74° und siedet bei 282°; der flüssige siedet bei 264 bis 268°. Diese Angaben passen auf das heutigen Tages im Handel befindliche Oel nicht. Letzteres ist vielmehr dickflüssig, wasserhell, grünlichgelb oder rötlich, besitzt den angenehmen Geruch des Cedernholzes, destilliert größtenteils bei 271° (Gladstone 1863) oder 285° (Williams 1889), besitzt die Dichte 0,952 bis 0,963 bei 15,55° (Williams) und löst sich leicht in Alkohol auf.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Nach Walter besteht das Oel vorwiegend aus festem Cedernkampher $C_{16}H_{28}O$ neben flüssigem Kohlenwasserstoff Cedren $C_{16}H_{26}$. Gerhardt gibt dagegen dem Kampher die Formel $C_{15}H_{26}O$ und dem Cedren die Formel $C_{15}H_{24}$. Jedenfalls überwiegt in dem jetzt im Handel zu habenden Oele das flüssige Cedren, welches ein Sesquiterpen wäre. Dasselbe ist ein farbloses Oel, welches eigentümlich aromatisch riecht, die Dichte 0,984 bei 14° besitzt, bei 248° siedet und anfangs schwach, später durchdringend pfefferartig schmeckt. Der Cedernkampher bildet weiße seidenglänzende Nadeln von eigentüm-

lichem gewürzhaften Geruch und schwachem Geschmack, schmilzt bei 24° und siedet bei 282°; er ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Das Cedernholzöl wird durch Behandeln mit Kalilauge farblos, während es durch Erwärmen mit Salpetersäure unter heftiger Reaktion verharzt wird. Schwefelsäure hat nur unbedeutende Einwirkung auf das Oel. Nach Williams absorbiert das Cedernholzöl 0,92 Prozent Aetzkali und 74,77 bis 78,51 Prozent Jod.

Verwendung, Verfälschung. Das Cedernholzöl dürfte selbst wenig verfälscht werden, dagegen benutzt man es zum „Verschneiden" (d. h. mit andern Worten „Verfälschen") andrer Oele. Seines angenehmen Geruches wegen wird es auch vielfach in der Parfümerie angewendet. Nach Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 499) dient es namentlich als Ersatz für Santelholzöl bei der Herstellung billiger Toiletteseifen; die Fabrik erzeugt jährlich 5000 kg von diesem Oele.

Anmerkung. Das von Amerika aus in den Handel gebrachte virginische Cedernöl wird aus den Blättern der amerikanischen Ceder (Juniperus Virginiana) und nicht aus dem Holze gewonnen. Es besitzt aber einen durchdringenden unangenehmen Geruch und ist deshalb wenigstens für Parfümeriezwecke völlig unbrauchbar. (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1307. — 12, 1888, S. 499). Dagegen dient es in Nordamerika als Wurmmittel und als Abortivum, scheint aber mitunter bei innerlichem Gebrauch giftige Wirkung zu besitzen (Schimmel & Komp., Bericht Okt. 1890).

### 7. Das Sequojaöl

wird aus den Nadeln von Sequoia gigantea Torr. (Washingtonia californica Winsl), des kalifornischen Mammutbaumes, durch Destillation mit Wasserdampf erhalten. Der Baum ist wegen seiner bedeutenden Höhe (90 bis 100 m und mehr) vielberühmt, findet sich auf der Sierra Nevada in Kalifornien, ist aber immerhin selten, so daß die amerikanische Regierung die vorhandenen Exemplare zum Nationaleigentum erklärt hat. Bei uns wird die Sequoja vielfach als Zierbaum angepflanzt. Aus den Nadeln solcher (nur etwa 3 m hohen) Zierbäume, die in Zürich gewachsen waren, haben G. Lunge und Th. Steinkauler das Oel gewonnen, indem sie die Nadeln mit Wasserdampf destillierten und das Destillat mit Aether ausschüttelten (Berl. Ber. 13, 1880, S. 1656. — 14, 1881, S. 2202). Hierbei erhielten sie aus den ersten Destillaten festes Oel, bei den letzten nur flüssiges Oel. Die feste krystallinische Substanz ließ sich wegen ihrer großen Löslichkeit schwer reinigen; es gelang dies jedoch durch Umkrystallisieren aus warmem Eisessig. Der Schmelzpunkt lag bei 105°; der Siedepunkt bei 290 bis 300° (unkorr.) Die Substanz krystallisiert in weißen, schwachbläulich fluoreszierenden Blättchen und besitzt einen höchst penetranten, angenehm gewürzhaften Geruch, einigermaßen an Pfefferminzöl erinnernd. Die Zusammensetzung des Körpers entsprach der Formel $C_{13}H_{10}$; derselbe erhielt den Namen Sequojen und ist isomer mit dem Fluoren (einem Kohlenwasserstoff aus Steinkohlenteer). Bei monatelangem Aufbewahren verliert das Sequojen seinen Geruch vollständig, daher derselbe jedenfalls einem spurenweise beigemischten anderen Körper, vermutlich dem ebenfalls unter den Produkten aus Sequojanadeln enthaltenem Terpen zukommt. Dieses war in dem rotbraunen Oele enthalten, das sich in den letzten Destillaten vorfand, und zwar in der hieraus erhaltenen farblosen Fraktion von 155°. Es bildet die Hauptmasse des gesamten Sequojaöles, besitzt angenehmen terpentinartigen Geruch und brennenden Geschmack und hat $D = 0{,}8522$ bei 15°. Das Sequojaterpen hat die Formel $C_{10}H_{16}$ und ist rechtsdrehend mit $[\alpha] j = +23{,}8$. Mit Chlorwasserstoff liefert es ein krystallisiertes Chlorhydrat. Weiter enthielt die bei 227 bis 230° übergehende Fraktion den Körper $C_{18}H_{20}O_3$, welcher eine farblose Flüssigkeit von stark aromatischem pfefferminzartigem Geruch und äußerst brennenden Geschmack bildet und schwach rechtsdrehend ist. Endlich bekommt man zwischen 280 bis 290° ein schweres gelb-

liches Oel von brenzlig aromatischem Geruche. Diese beiden letzten Flüssigkeiten sind noch nicht in ihrer chemischen Natur genauer erkannt.

## 8. Das Terpentinöl.

Oleum Terebinthinae. Essence de térébenthine. Turpentine oil.

Vorkommen, Gewinnung, Ertrag. Das Terpentinöl findet sich gemeinschaftlich mit Harz in besonderen Oel- und Harzgängen der Koniferen, besonders verschiedener Pinusarten, aufgespeichert. Werden diese Gänge geöffnet, so fließt ein Gemisch von Harz und Terpentinöl, also ein Balsam aus, welcher den Namen Terpentin besitzt. Dieser Balsam ist weich, durchsichtig bis weißlich undurchsichtig, klebrig und fadenziehend, wird aber in der Luft nach und nach härter, teils wegen Verharzung, teils wegen Verdunstung des ätherischen Oels. Bei dem Ausfließen ist Terpentin durchsichtig und kaum gefärbt; an der Luft (besonders der feuchten) werden die gemeinen Terpentine trübe und weißlich bis braun, während die feinen Terpentine klar bleiben.

Man unterscheidet insbesondere die folgenden Terpentinarten (nach Stohmann): 1. Gemeine Terpentine: a) Deutsches Terpentin; von Pinus silvestris L., der gemeinen Kiefer, P. rotundata und nigra, sowie von Picea vulgaris Lk. (Pinus Abies L.), der gemeinen Fichte stammend. Halbflüssige, zähe, kleberige Masse von eigentümlich unangenehmem Geruch und Geschmack; in absolutem Alkohol völlig löslich. Gehalt an Terpentinöl ungefähr 32 Prozent. b) Französisches Terpentin; von Pinus martima Poir., der Strandkiefer. Dieses Terpentin trocknet leichter, als das deutsche, wird durch Einmischen von Magnesia ($^1/_{16}$) hart und liefert ungefähr 25 Prozent Oel. c) Amerikanisches Terpentin; von Pinus palustris und P. Taeda L., der Sumpf- und der Weihrauchkiefer, namentlich aber von Pinus australis Michx., der Besenkiefer. Dem französischen Terpentin ähnlich, jedoch nur 17 Prozent Terpentinöl liefernd. d) Russisches Terpentin; von Pinus silvestris L. und P. Ledebourii Endl., der sibirischen Lärche kommt als solches jedoch nicht in den Handel, vielmehr nur das hieraus erhaltene russische Terpentinöl.

2. Feine Terpentine. a) Venetianisches Terpentin, von Larix decidua Mill. der gemeinen Lärche. Das venetianische Terpentin ist zuerst milchig trübe, klärt sich aber nach einiger Zeit und wird farblos bis bräunlich. Es ist zähe, fadenziehend, von bitterem Geschmack und feinerem Geruche als gemeines Terpin, trocknet sehr langsam, ist in absolutem Alkohol leicht löslich und liefert 18 bis 25 Prozent ätherisches Oel. b) Ungarisches Terpentin, von Pinus Pumilio Haenke, der Latschen- oder Zwergkiefer. Klare blaßgelbe, dünnflüssige Masse von feurig aromatischem Geruch. c) Karpathisches Terpentin oder Cedrobalsam, von Pinus Cembra L. der Arve oder Zirbel. Klarer farbloser dünnflüssiger Balsam, von wachholderartigem Geruch und gewürzhaftem scharfbitterem Geschmack. d) Straßburger Terpentin, von Abies alba Mill., der Weiß- oder Edeltanne. Der Balsam ist anfangs milchig trübe, klärt sich aber beim Absitzen. Er ist dünnflüssiger als venetianisches Terpentin, gelb bis braungelb und leicht trocknend. Sein Geruch ist citronenartig, der Geschmack scharf bitter. In Alkohol ist er nicht ganz löslich; beim Einrühren von $^1/_{16}$ Magnesia erhärtet er. Straßburger Terpentin liefert 33,5 Prozent ätherisches Oel. e) Kanadisches Terpentin, auch Kanadabalsam genannt, von Abies balsamea Mill., der Balsamtanne. Das Terpentin ist frisch dünnflüssig, durchsichtig, farblos bis gelblich, von angenehm terpentinölartigem Geruche und scharfem Geschmack. Alter Balsam dagegen ist gelblich und dicker; schließlich trocknet kanadisches Terpentin gänzlich ein. Das Terpentin enthält 24 Prozent ätherisches Oel und 59,8 Prozent in Alkohol lösliches, 16,2 Prozent in Alkohol unlösliches Harz. f) Cyprisches Terpentin oder Chiosterpentin, von Pistacia vera und P. Terebinthus L. aus der Familie der Terbinthaceen, zu den bedecktsamigen Blütenflanzen, also eigentlich nicht hierher gehörig. Klare bis trübe, honigdicke, grünlichgelbe Substanz von gleichzeitig terpentinöl- und fenchelölähnlichem Geruche und gewürzhaftem, an Mastix erinnerndem Geschmacke, in Aether völlig löslich.

Was die Gewinnung des Terpentins und Terpentinöls anlangt, so geschieht dieselbe fast immer so, daß man den Stamm der betreffenden Nadelhölzer anreißt oder anbohrt, den ausgeflossenen Balsam ansammelt und hierauf mit Wasser der Destillation unterwirft. Es entweicht das Terpentinöl, während Kolophonium zurückbleibt. Im einzelnen können folgende Angaben gemacht werden.

Das deutsche Terpentin erhält man, indem man im Frühjahr dicht über dem Boden einen wagerechten Einschnitt in die Rinde des Baumes macht und dann oberhalb desselben durch einen Axthieb ein Stück Holz losschlägt. Den entstehenden Ausschnitt arbeitet man nach unten zu schalenförmig aus und gewinnt so ein Sammelbecken für das ausfließende Terpentin. Sobald das Becken gefüllt ist, nimmt man das Terpentin heraus und filtriert es. Erst im Oktober hört man mit der Wegnahme des Harzes auf und läßt dasselbe in dem Ausschnitt fest werden, wodurch letzterer verstopft wird. Im nächsten Februar entfernt man dann das verhärtete Terpentin wiederum. War der Baum beim ersten Einschnitt 30 Jahre alt, so kann er ungefähr 70 Jahre lang noch Terpentin liefern (Stohmann). — In Vorderösterreich (Umgegend von Mödling, Baden und Guttenstein) wird das Terpentin hauptsächlich aus der Schwarzföhre oder Schwarzkiefer (Pinus Laricio Poir.) gewonnen. Die Bäume müssen 50 bis 100 Jahre alt sein. Etwa 32 cm über dem Boden macht man eine Höhlung, den Grandel, welche 1/2 bis 2/3 der Stammbreite einnimmt. Darüber nimmt man nach und nach Rinde und Splint ab, und zwar im ersten Jahre bis zu einer Höhe von 40 cm. Das Terpentin fließt aus den jüngsten Wunden immer am reichlichsten aus und sammelt sich im Grandel an. Mit den Jahren geht man immer höher, so daß man schließlich oft bis gegen 2 m über dem Schnitte anlangt. Natürlich wird alsdann das Terpentin auf dem weiten Wege, den es bis zum Grandel zurücklegen muß, nicht besser. Daher sind die zuerst gesammelten Terpentine reicher an Terpentinöl, als die in späteren Jahren erhaltenen. (Wiesner.) Aehnlich wird auch bei Gewinnung des amerikanischen Terpentins verfahren, worüber H. E. Colton ausführliche Angaben gemacht hat (Scientific American. 22, 1870, p. 186). Es ist hauptsächlich die Besenkiefer (Pinus australis), welche das Terpentin liefert. Von der Nordostgrenze des Staates Nord-Karolina an entlang der Küste des Atlantischen Ozeans bis nach Florida, dann weiter bis an den Golf von Mexiko und von da bis Louisiana bildet die Besenkiefer einen Waldgürtel von mehr als 150 km Breite. Der Boden ist sandig mit einer Unterlage von gelbem Thon; das ganze Gebiet ist durchschnitten von tiefen, langsam fließenden Strömen und gewaltigen Sümpfen, meist mit Mergeluntergrund. Die Hauptindustrie ist in Nord-Karolina, namentlich bei Newbern zu suchen. Die Gewinnung des Terpentins geschieht, indem man nahe über dem Boden in dem Stamme der Kiefer einen halbmondförmigen Einschnitt macht (box). Dies geschieht in den Monaten Dezember bis Ende März. Mit dem Beginn des Frühlings fängt die eigentliche Arbeit an. Man schält zunächst über dem Einschnitt die Rinde ab und hackt dann nach der Mitte des Einschnittes gerichtete Rinnen in das Holz des entrindeten Stammstückes ein (siehe **Fig. 76 a, Taf. VIII**). Haben sich die Einschnitte mit Balsam gefüllt, so wird derselbe ausgeschöpft (b) zuerst in Eimer, welche man dann in im Walde verteilte größere Sammelgefäße entleert. Auf der Oberfläche des Baumes sammelt sich mehr oder weniger erhärtetes Harz, scrape genannt, an, welches man abharkt (c) und auf einen durch zwei Füße gehaltenen, in den Einschnitt geschobenen Brette (d) ansammelt. Das Terpentin des ersten Jahres heißt Jungfernharz (virgin dip), das des zweiten und zum Teil dritten Jahres gelbes Harz (yellow dip); alle weiteren Produkte geben das Abfallharz (scrape). Das Jungfernharz ist ein honigähnlicher Balsam von weißlicher Farbe; es wird als Nr. 1 pale extra und als Fensterglasharz gesondert. 127 kg davon geben ungefähr 32 l Terpentinöl und 90 kg Kolophonium. Das gelbe Harz liefert aus 127 kg nur 27 l ätherisches Oel, aber über 90 kg Harz. Das Abfallharz hat fast denselben Ertrag, wie yellow dip und unterscheidet sich davon hauptsächlich nur durch die Farbe; doch kann man bei sorgfältiger Arbeit auch aus scrape ein ziemlich helles Harz gewinnen. Die ausgenützten Bäume werden gewöhnlich gefällt; bleiben sie aber stehen, so erleidet das Holz derselben eine eigentümliche Veränderung. Es füllt sich nämlich gänzlich mit einer pechartigen Masse, wird schwerer und sehr leicht entzündlich.

Man nennt es jetzt Lichtholz (light wood), weil es wie eine Kerze brennt, und benutzt es zur Teergewinnung. Die Destillation des Terpentins geschieht in rübenförmigen kupfernen Retorten mit gewöhnlich 25 bis 40 metr. Zentner Fassungsraum. Dieselben sind seitlich eingemauert, so daß das Feuer direkt den Boden trifft. Das obere Ende der Retorte besitzt eine weite Oeffnung für den Helm und ein kleines Loch, welches als Schau- und Wassereinlaßöffnung dient. An den Helm schließt sich die Kühlschlange an. Das Terpentin wird mit der nötigen Wassermenge, die von Zeit zu Zeit entsprechend der Verdampfung ergänzt werden muß, in die Retorte gegeben und die Destillation durch direkte Heizung eingeleitet; die Arbeit mit Dampf hat sich nicht bewährt. Das Harz muß völlig vom Terpentinöl befreit werden, da er sonst trübe und minderwertig ausfällt. Ist die Destillation beendet, so läßt man das noch geschmolzene Harz von einer Seite der Retorte durch Filter in muldenförmige Bottiche ab, von wo es in Fässer ausgeschöpft wird. Die größte Destillieranstalt befindet sich in Wilmington (Nord-Karolina). — Bezüglich der Destillation macht Th. T. Wood noch einige weitere Angaben. Es soll nämlich zunächst das rohe Terpentin getrocknet und von gröberen Verunreinigungen (Rinde, Blätter, Nadeln u. s. w.) befreit werden. Die Destillationstemperatur muß durch Einlassen eines dünnen Wasserstrahls bei 158° gehalten werden und wird erst unterbrochen, wenn auf 9 Teile Wasser nur noch 1 Teil Terpentinöl übergeht. Alsdann soll das Harz abgezogen werden, weil sonst ein gefärbes Oel übergehen würde; dieses Harz soll aber noch 20 Prozent ätherisches Oel enthalten. Diese letzten Angaben stehen offenbar im direkten Widerspruch mit den von Colton gemachten. Auch Mohr hat sich über Gewinnung und Verarbeitung des Terpentins im Süden der Vereinigten Staaten verbreitet (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 1398); doch sei nur hier darauf hingewiesen, daß nach ihm die allgemein gebräuchlichen Destillierblasen ein Fassungsvermögen von ungefähr 3640 l besitzen.

Das französische Terpentin und Terpentinöl stammt nach A. Renard vorzugsweise aus dem Departement des Landes und wird aus der Strandkiefer gewonnen (Chemik. Ztg. 7, 1883, S. 1401). Der Stamm wird mit scharfem, gekrümmtem Messer an der östlichen Seite unten eingeschnitten (April bis September), auf etwa 0,5 m Länge, und von Jahr zu Jahr ein neuer Schnitt darüber angebracht, bis man nach 5 Jahren bis zur Höhe von 2,5 bis 3 m gelangt ist. Dann beginnt man mit derselben Arbeit an der Südseite u. s. w., bis die Schnitte rundum gehen. Ehe man wieder auf die Ostseite gelangt ist, sind die dort gemachten Einschnitte vernarbt und man kann hier von neuem beginnen. Das Terpentin wird in Gefäßen aufgefangen, welche man an den Stamm stellt oder mit Hilfe eines Nagels unter den Schnitt hängt. Aller 14 bis 20 Tage schüttet man die Sammelgefäße aus; im Oktober kratzt man auch das den Bäumen anhaftende Harz ab. Das Terpentin wird zunächst gereinigt. Man schmilzt es zu diesem Zwecke, wobei sich oft 12 bis 15 Prozent Wasser unten absondern, während mechanische Verunreinigungen nach oben steigen und abgeschöpft werden. Das gereinigte Terpentin kommt in eine kupferne Blase und wird mit wiederholt erneuertem Wasser der Destillation unterworfen. Man erhält 15 bis 18 Prozent Terpentinöl. Bei fortgesetzter Destillation (ohne Wasserzusatz?) geht Harzöl über. Der Rückstand von der Terpentinölgewinnung wird noch warm filtriert und bildet im starren Zustande das Kolophonium des Handels.

Nach Th. W. Keates (Polyt. Centralbl. 20, 1854, S. 1406) wäre die Destillation des Terpentins mit Dampf vorzuziehen, und zwar mit einem Gemisch von gewöhnlichem und überhitztem Wasserdampf. Man soll nämlich den Dampf vom Kessel aus in ein Zweiwegrohr leiten, von dem die eine Abzweigung durch den Ueberhitzer führt. Noch vor der Blase sollen beide Rohre sich vereinigen und in der Blase in einer Dampfbrause enden. Hinter der Vereinigungsstelle ist ein Thermometer, in jedem Rohrstrange ein Hahn angebracht. Die Temperatur soll stets 104—107 ° C. sein, wobei nach und nach alles Terpentinöl mit den Wasserdämpfen übergeht. Zuletzt steigert man die Hitze bis 121°, um den Rückstand in der Blase zu entwässern und so klares, durchsichtiges Harz zu erhalten. Statt des Wasserdampfs soll auch erhitzte Luft verwendbar sein. Zur Dampf-

destillation des Terpentins eignet sich besonders der Apparat von Violette (Dingl. polyt. Journal 169, 1863, S. 157). Derselbe besteht aus einer kupfernen Destillierblase mit eiförmigem Helm, aus welch letzterem ein Abzugsrohr nach dem Kondensator führt. Der Apparat nimmt 4000 kg Terpentin auf. Die Blase ist mit Dampfmantel, Dampfschlange für geschlossenen Dampf und 8 Röhren zum Eintritt des direkten Dampfs in das Innere versehen, besitzt außerdem natürlich ein Mannloch und im Boden ein Ablaßrohr mit Verschluß. Man heizt zuerst den Mantel und die Dampfschlange, bis das Terpentin geschmolzen ist, was bei 4000 kg Beschickung in etwa 2 Stunden der Fall ist. Alsdann läßt man direkten Dampf in die Blase treten, worauf die Destillation beginnt. Der Dampfzutritt muß sorgfältig geregelt werden. Nach etwa 8 Stunden ist die Destillation beendet, worauf man den direkten Dampf absperrt, im übrigen aber noch so lange heizt, bis alles Wasser aus dem Rückstande in der Retorte ausgetrieben ist. Das Kolophonium wird vom Boden aus direkt auf ein Filter abgelassen.

In jedem Falle muß bei der Gewinnung des Terpentinöls jede Ueberhitzung vermieden werden, da sich hierbei das Harz leicht zersetzt. Die Temperatur soll nicht wesentlich über 100° steigen, daher zweifellos die Verwendung von Wasserdampf besser ist, als die Destillation über direktem Feuer. Nur muß der Dampfzutritt gut geregelt werden, damit keine harzigen Massen übergerissen werden. Das Terpentinöl muß mit Rücksicht auf die Güte des Harzes vollständig abgetrieben, das Harz getrocknet und filtriert werden. Der Ertrag an Terpentinöl ist durchschnittlich 18 bis 24 Prozent. —

Noch ist nachzutragen, daß die Gewinnung einiger feinen Terpentine anders erfolgt, als bisher geschildert wurde. So erhält man das venetianische Terpentin (aus Lärchen), in dem man in den Stamm des Baumes Löcher bohrt, und diese mit Pfropfen verschließt. Im Laufe des Sommers füllen sich die Löcher mit dem Terpentin, welches man im Herbste abzieht. Manchmal schiebt man auch in die Löcher Rinnen und stellt unter deren äußeres, offenes Ende Gefäße auf, in welchem sich das Terpentin sammelt. Hört das Ausfließen auf, so verstopft man die Löcher und öffnet sie erst nach 2 Wochen wieder, worauf man abermals Terpentin bekommt. Bei letzterer Arbeitsweise ist der Ertrag ein besserer, aber der Baum leidet stärker. — Das Straßburger Terpentin entstammt der Weißtanne, welche am Stamme Harzbeulen entwickelt. Diese öffnet man und fängt den ausfließenden Balsam in Flaschen mit spitzer Mündung auf (Stohmann.)

Reinigung des Terpentinöls. Das rohe Terpentinöl ist für viele Zwecke, namentlich technische, ohne weiteres zu benutzen, zumal es bei guter Arbeit auch farblos ist. Meist aber rektifiziert man das Oel noch, wozu man sich nicht der einfachen Destillation mit Wasserdämpfen bedienen kann. Diese Methode genügt deshalb nicht, weil hierdurch beigemischtes Harz, welches dem Oele eine saure Reaktion verleiht, nicht beseitigt werden würde. Man mischt daher zuerst eine genügende Menge Kalkmilch oder gebrannten Kalk (0,5 Prozent) ein und destilliert hierauf im Dampfstrome, eine Operation, welche man auch mit lange aufbewahrtem und daher teilweise verharztem Oele ausführen muß. Im kleinen läßt sich auch das Verfahren von Schultze verwenden, nämlich das Ausschütteln des Terpentinöls mit Weingeist, in welchem sich nur die Verunreinigungen neben sehr wenig Terpentinöl auflösen. Das Gemisch sondert sich nach dem spezifischen Gewicht beim Stehen.

Terpentinöl als Nebenprodukt. Bei trockner Destillation von harzreichem Koniferenholz erhält man neben Teer auch Terpentinöl, welch letzteres aber viel Teer gelöst enthält (30—40 Prozent), stark brenzligen Geruch hat und dunkelbraune Farbe besitzt. Nach Mathieu (Polyt. Centralbl. 25, 1859, S. 1447) reinigt man solches Oel am besten wie folgt. Man rührt ungefähr eine Stunde lang mit 2prozentiger Schwefelsäure von 66° B. kräftig durch, wobei sich das Oel wegen Verkohlung des Teers noch dunkler färbt, läßt absitzen und zieht das klare Terpentinöl ab. Letzteres wird mit Kreide neutralisiert und der Destillation unterworfen. Das Destillat ist farblos, dünnflüssig und von schwach aromatischem Geruch, welchen man durch nochmaliges Rektifizieren über fettem Oel beseitigen kann. Statt dessen ist auch Destillation über Aetzkalk oder Chlorkalk anwendbar. — Das Teeröl, Pechöl (oleum picis) oder Kienöl (oleum pini) wird aus dem Teer gewonnen, welcher beim Teerschweelen mit Tannen- oder Fichtenharz zuerst ausbratet; derselbe wird „weißer Teer" genannt, weil er wenig gefärbt ist. Man unterwirft diesen Teer der trocknen Destillation und erhält als Rückstand Pech, als Destillat das Kienöl. Dasselbe riecht ähnlich wie Terpentinöl, aber stärker und unangenehmer (Hirzel). Das japanische Fichtenteeröl, auch Matsuöl, wird durch Destillation des Teers einer japanischen Kiefer (Pinus Massonia oder P. densiflora, beide in Japan „Matsu" genannt) gewonnen. Es besitzt D = 0,875 und enthält nur 4 Prozent Phenole von angenehmem Guajakolgeruch. Der in Alkalien unlösliche Teil siedet zu 90 Prozent unter 180°; 10 Prozent gehen erst über 200° über (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547, 1397). Interessant ist auch die Angabe von M. Faudel, daß sich Terpentinöl als Nebenprodukt der Holzstofffabrikation erzeugen läßt (Papierzeitung 1, 1876, S. 210). Wird nämlich Nadelholz bei geringem Drucke mit Natronlauge erhitzt, so destilliert ein Oel ab, welches nach Terpentin- und Kienöl riecht; steigt dagegen der Druck auf 3—4 Atm., so erinnert das übergehende ätherische Oel dem Geruche nach an Rosmarinöl. Faudel empfiehlt zur Gewinnung des Oels den folgenden Apparat (**Fig. 77, Taf. VII**). Vom oberen Teile des stehenden Holzkochers oder vom Dampfdom A des liegenden Kochers H aus gehen Rohre B, welche nach vollendeter Kochung den Dampf ableiten sollen, bevor man die erschöpfte Lauge unter schwachem Drucke durch unten angebrachte Abflußrohre fortpreßt. In diese Rohre B ist gleich oberhalb des Hahnes C das dünne Rohr D eingeschaltet, welches in die im Kühlfaß liegende Schlange I übergeht. Weiter sind noch die Hähne E und F angeordnet. Herrscht im Kocher ungefähr 2 Pfund Druck, so öffnet man C und E ein wenig, worauf bei G ein Gemisch aus Wasser und Oel abfließt. Wird die Menge des Oels unbedeutend, so schließt man E und C wieder. Richtiges Oeffnen der Hähne und gutes Kühlen sind maßgebend für den Erfolg. Der Ertrag ist ungefähr 1/3 Prozent; das Oel ist leicht vom Wasser zu trennen. Vorsicht ist wegen der leichten Entzündlichkeit des Oels bezüglich der Anordnung des Gefäßes unter G geboten.

Endlich kann man ein leichtes Holzöl, welches wohl zweifellos zu den Terpentinölen gehört, als Nebenprodukt der Fabrikation von Lederpappen oder von braunem Holzstoff beim Dämpfen von Nadelholz erhalten (Papier-Zeitung 9, 1884, S. 1090. — Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 232). Die Bildung des Oels findet bei 4 bis 5 Atmosphären Dampfdruck bereits nach 3 bis 4 Stunden statt, also schon zu Anfang der Dämpfung, und setzt sich bis

zum Schluß der Arbeit sehr ergiebig fort. Das Kondenswasser wird in ausrangierte eiserne Kessel, gemauerte cementierte Behälter oder, nach F. Boleg, noch einfacher in große Oelfässer gelassen, welch letztere nach Art der Florentiner Flaschen mit einem Blechrohre versehen sind. Das Zuflußrohr zu den Behältern soll möglichst gekühlt werden (durch Durchlegen durch Wasser); die Behälter selbst sollen — falls sie nicht die Einrichtung der Florentiner Flaschen haben — hoch und eng sein. Das rohe Oel wird abgeschöpft und gereinigt. Die Reinigung erfolgt am besten zuerst mit Aetzkalk (2 Prozent gleich 6 Prozent Kalkmilch) und dann mit Schwefelsäure, oder erst mit Natronlauge (2 Prozent von 6° B.) und dann mit Aetzkalk (1 Prozent). Auch die Mitbenutzung von Knochenkohle ist zu empfehlen. Alsdann wird abdestilliert und das Destillat mit Hilfe von gebranntem Gips entwässert. Die Reinigung mit Natronlauge und Kalk oder mit Kalk allein kann direkt in der Destillierblase erfolgen; übrigens kann man das rohe Oel wahrscheinlich auch ohne weiteres an Terpentinölfabriken absetzen. Das gereinigte leichte Holzöl ist fast geruchlos, rechtsdrehend, hat D gleich 0,85 und siedet bei 166°. Es wird als Ersatz für Terpentinöl in Lack- und Firnisfabriken verwendet, da es Harze, Kautschuk u. s. w. leicht auflöst.

Handelssorten des Terpentinöls. Es kommen hauptsächlich drei Terpentinölsorten in den Handel: das französische, das amerikanische oder englische und das russische Terpentinöl. Hierzu kommen das deutsche, schwedische und venetianische Terpentinöl, sowie einige zunächst nicht weiter in Betracht zu ziehende besondere Terpentinölsorten, wie das Templinöl, das Tannenzapfenöl, das Waldwollöl, das Kamphin, das Abieten, das Fichtennadelöl, das Latschenkiefernöl, das Edeltannenöl, das Tannensamenöl u. s. w. Wir haben es zunächst nur mit den eigentlichen Terpentinölen zu thun, welche sich im allgemeinen durch Dichte, Siedepunkt, Farbe, Geruch und Reinheitsgrad, sowie durch ihr Drehungsvermögen voneinander unterscheiden, also zunächst in physikalischen Eigenschaften. Dazu kommen dann freilich noch einige chemische Unterschiede, daher wir die Eigenschaften der verschiedenen Terpentinölsorten im Zusammenhange besprechen müssen.

Französisches Terpentinöl. Wie schon erwähnt, wird dasselbe vorzugsweise aus dem Terpentin von Pinus Pinaster Sol s. maritima Poir, der Igelsöhre oder Strandkiefer, und zwar hauptsächlich in der Umgegend von Bordeaux und Bayonne gewonnen. Früher war das französische fast das einzige in größeren Mengen auf den Markt gebrachte Oel, bis das billigere amerikanische Oel sich Eingang zu verschaffen wußte. Das französische Oel besitzt nach H. E. Armstrong (Chem. Centralbl. [3] 14, 1883, S. 206) sehr gleichmäßige Beschaffenheit, welche sich auch durch ziemlich gleichbleibendes Drehungsvermögen zu erkennen gibt. Das Oel ist linksdrehend, im rohen Zustande farblos oder gelblich, von der Dichte 0,864 und dem Siedepunkt 160°. Das Drehungsvermögen für Natriumlicht und 200 mm Flüssigkeitssäule beträgt nach Armstrong $\alpha_D = -60$ bis $-61°$; von andrer Seite (Stohmann) wird für rektifiziertes französisches Terpentinöl $\alpha_D = -29{,}3°$ angeführt. J. Lafont (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 49, 1888, p. 323) fand für mehrfach rektifiziertes französisches Oel $[\alpha]_D = -39° 50'$ und den Siedepunkt 156 bis 157°. Berthelot (Journ. f. pr. Ch. 89, 1863, S. 353) gibt den Siedepunkt für rektifiziertes Oel zu 161° und $[\alpha]_j = -42{,}3°$ an. J. Riban (Ann. Chim.

Phys. [V. sér.] 6, 1875, p. 5) führt für vollständig reines, rektifiziertes Terpentinöl von Landes $[\alpha]_D = -40,3^0$, ferner D = 0,8685 bei $10^0$ und den Siedepunkt = $156^0$ (bei 760 mm) auf. Aehnlich fanden L. Pesci und C. Betteli (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 11) für völlig gereinigtes französisches Terpentinöl den Siedepunkt 156 bis $158^0$ und $[\alpha]_D = -37,92^0$. Es liegt sonach der Siedepunkt je nach dem Reinheitsgrade für rektifiziertes französisches Terpentinöl bei 156 bis $161^0$ und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zwischen — 37,92 und — $40,3^0$. — Was die chemische Zusammensetzung des französischen Terpentinöls anlangt, so besteht dasselbe im reinen Zustande vollständig aus Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (Terebenten); doch finden sich darin auch gewisse Mengen von Dipenten $C_{10}H_{16}$, welche sich aus dem Pinen bei der Gewinnung des Terpentinöls infolge des Einflusses der Hitze gebildet haben. Durch diese Kohlenwasserstoffe, namentlich das Linkspinen, werden die chemischen Eigenschaften des Oels bedingt; es sind also die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe, wie an früherer Stelle zusammengestellt, nachzulesen.

Amerikanisches Terpentinöl, auch englisches Terpentinöl genannt. Dasselbe wird aus dem amerikanischen Terpentin von Pinus australis Michx., der Besenkiefer, und Pinus Taeda L., der Weihrauchkiefer, gewonnen. Während es anfangs ziemlich unrein auf den Markt kam, ist es jetzt in gewünschter Reinheit zu erlangen. Sein Drehungsvermögen und seine Farbe sind verschieden, seine sonstigen Eigenschaften ziemlich gleich; doch trocknet es etwas leichter, als französisches Oel (Armstrong). Das Oel ist rechtsdrehend, und zwar beträgt das Drehungsvermögen des rektifizierten Oels (nach Stohmann) $\alpha_D = +14,15^0$, das spezifische Drehungsvermögen nach Lafont $[\alpha]_D = +14^0\ 4'$, nach L. Pesci (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1097) $[\alpha]_D = +13,945^0$. Nach letzterem sind auch linksdrehende Kohlenwasserstoffe im amerikanischen Terpentinöl enthalten, freilich von schwachem Drehungsvermögen und in geringen Mengen. Den Siedepunkt gibt Pesci wie Lafont zu 156 bis $157^0$ an, die Dichte beträgt nach ersterem 0,8641. Wallach fand den Siedepunkt zu 159 bis $161^0$ für Oel des Handels. Die chemische Zusammensetzung des amerikanischen Terpentinöls ist bereits früher erwähnt worden (S. 95). Sein Hauptbestandteil ist Rechtspinen oder Australen $C_{10}H_{16}$, neben welchen sich aus gleichem Grunde, wie beim französischen Terpentinöl, auch Dipenten findet. Nach Ph. Barbier und J. Hilt (Chem. techn. Rep. 1889, S. 50) ist das aus amerikanischem Terpentinöl gewonnene Australen eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche und der Dichte 0,8789 bei $0^0$. Durch mehrstündiges Erhitzen auf $300^0$ wird es in Isoaustralen verwandelt, welches bei $117,5^0$ siedet, D = 0,8593 bei $0^0$ besitzt und nach Orangen riecht.

Russisches Terpentinöl. Dieses Oel wird aus Terpentin von Pinus silvestris L., der gemeinen Kiefer, und Pinus Ledebourii Endl., einer Lärchenart, häufig jedoch auch als Nebenprodukt der trocknen Destillation des Kiefernholzes gewonnen und enthält im letzteren Falle oft Teerbestandteile, besitzt auch häufig durchdringend empyreumatischen Geruch und ist leicht oxydierbar. Von den bis jetzt genannten Terpentinölen hat es die geringste technische Bedeutung. Das Oel ist rechtsdrehend. Es siedet nach Wallach bei 168 bis $180^0$, nach F. Flawitzky (Berl. Ber. 20, 1887, S. 1956) im höchst rektifizierten Zustande bei 155,5 bis $156,5^0$ (korrigiert). Das

rektifizierte russische Terpentinöl ist auch frei von dem brenzligen Geruche des rohen Oels. Seine Dichte beträgt 0,8764 bei 0° und 0,86 bei 20° (bez. auf Wasser von + 4°), sein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 32°$. Nach C. T. Kingzett (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 43) schwankt die Dichte zwischen 0,862 und 0,8722. Die Zusammensetzung des russischen Oels ist von Wallach genau festgestellt; das Oel enthält als wesentliche Bestandteile Rechtspinen und Sylvestren, ersteres um 160, letzteres zwischen 170 und 180° übergehend; endlich noch Dipenten, welches über 180° abdestilliert. (Vergl. S. 99).

B. Kurilow fand im Oele aus dem Harze von Pinus abies (Linné ?) inaktives Terpen, Linksisoterpen und nicht näher untersuchte sauerstoffhaltige Verbindungen (Chemisches Centralbl. 60, 2, 1889, S. 985). Das inaktive Terpen siedet bei 157° (kor.) und besitzt D = 0,875 bei 0° oder 0,8589 bei 20°. Chlorwasserstoff liefert damit ein festes, bei 126,5° schmelzendes Monochlorhydrat. Dieses inaktive Terpen ist also wohl Pinen, nur müßte man an ein Gemisch aus + und — Pinen denken. Das Linksisoterpen siedet zwischen 172 und 176° und besitzt $\alpha_D = -40,6°$. Es wäre dies wohl ein Linkssylvestren. Noch sei erwähnt, daß W. W. Markownikow und R. Stschukarew (Chemik. Ztg. 14, 1890, S. 126) bei Untersuchung des Rechtsterpens aus russischem Terpentinöl (Rechtspinen) fanden, daß dieses Pinen 4 Atome Brom bindet, also 2 Doppelbindungen haben müßte. Die Bestätigung dieser Angabe muß abgewartet werden.

Schwedisches Terpentinöl. Das Oel wird in gleicher Weise wie das russische Terpentinöl dargestellt, ist diesem physikalisch sehr ähnlich und besitzt, wie Wallach nachgewiesen hat, dieselbe Zusammensetzung.

Ueber das deutsche oder polnische und venetianische Terpentinöl fehlen alle näheren Angaben. Das Oel aus Straßburger und venetianischem Terpentin, wie aus Kanadabalsam enthält Linkspinen, ist also linksdrehend.

Allgemeine Eigenschaften des Terpentinöls. Das gereinigte Terpentinöl ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, scharfem Geschmacke und hohem Lichtbrechungsvermögen. Der Geruch ist beim käuflichen Oel gewöhnlich unangenehm, weil dasselbe Verunreinigungen brenzliger Natur, sowie Oxydationsprodukte enthält. Der Geschmack ist zuerst erhitzend und harzig gewürzhaft, später beißend. Was das Lichtbrechungsvermögen anlangt, so gibt Riban als Refraktionsindices für französisches Terpentinöl (völlig rein) an: für Rot $n_r = 1,4622$; für Gelb $n_j = 1,4648$; für Grün $n_v = 1,4693$; für Blau $n_b = 1,4759$. Ferner nennt Flawitzky als molekulare Brechung des rechtsdrehenden Terpens aus russischem Terpentinöl die Zahl 71,24. — Die Dichte des Terpentinöls ergibt sich aus den schon gemachten Angaben zu 0,85 bis 0,91; je reiner das Oel ist, desto niedriger ist das spezifische Gewicht desselben, gewöhnlich wird es jedoch zwischen 0,86 und 0,89 liegen. Der Siedepunkt liegt bei 160 bis 180°; für neutralisiertes, im luftleeren Raume rektifiziertes Oel nach Berthelot bei 159 bis 163°, also ziemlich nahe an 160°. In Wasser ist das Oel so gut wie unlöslich. Mit der achtfachen Raummenge an Weingeist von D = 0,84 läßt es sich klar mischen; von Weingeist mit D = 0,83 sind 9 bis 10 Volumina nötig; mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es ist selbst ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk u. s. w. Jedes Terpentinöl ist optisch aktiv; das französische, straßburger, venetianische und kanadische Oel ist linksdrehend, die übrigen Terpentinöle sind rechtsdrehend.

Bezüglich des chemischen Verhaltens von Terpentinöl ist zunächst daran zu erinnern, daß reines Terpentinöl nur aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$ besteht, und zwar sind darin Pinen, Sylvestren und Dipenten nachgewiesen worden. Diese Kohlenwasserstoffe bedingen denn auch das Verhalten des Oels bei der Einwirkung chemischer Reagentien. Da aber das chemische Verhalten der genannten Terpene bereits sehr ausführlich geschildert wurde, so können wir uns an dieser Stelle kurz fassen. Zunächst sei daran erinnert, daß Terpentinöl in der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt und unter Bildung von Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure u. s. w. nach und nach verharzt. Hierbei wird das Oel dickflüssiger und gelblich von Farbe. An und für sich besitzt es neutrale Reaktion; hat es aber einen Verharzungsprozeß erlitten, so reagiert es sauer. Die Oxydation des Terpentinöls durch Luft liefert bei Innehaltung niedriger Temperaturen und starker Belichtung mit indirektem Sonnenlichte Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd.

Nach Schönbein soll Ozon entstehen, welches sich mit dem Terpentinöl zu einer eigentümlichen, stark oxydierenden Verbindung vereinigt, so daß man verharztes Terpentinöl wie eine Ozonlösung verwenden kann. Nach Kingzett dagegen entsteht Wasserstoffsuperoxyd und zwar in zwei Phasen:

1. $C_{10}H_{16} + 5O = C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$
   Kamphersuperoxyd
2. $C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O = C_{10}H_{16}O_4 + H_2O_2$.
   Kamphersäure.

Kingzett hat Terpentinöl mit Wasser überschichtet und Luft unter guter Belichtung der Flüssigkeiten durchgeleitet. In dem Wasser lösen sich Wasserstoffsuperoxyd und Kamphersäure auf, wodurch das Wasser antiseptische Wirkung erhält; es gelangt unter dem Namen „Sanitas“ als Desinfektionsmittel in den Handel. Von den verschiedenen Terpentinölen nimmt nach Kingzett russisches und schwedisches Oel am meisten, schweizerisches Oel weniger und amerikanisches Oel am wenigsten Sauerstoff auf; in Verhältniszahlen betragen die Sauerstoffmengen 100 : 89,4 : 78,9. Auch Bardsky und Papasogli haben die Bildung von $H_2O_2$ bei der Oxydation des Terpentinöles konstatiert; letzterer weist nach, daß hierbei kein Ozon entsteht; ersterer will Spuren von salpetriger Säure gefunden haben (siehe übrigens S. 86, 87).

Auch durch andre Stoffe wird Terpentinöl leicht oxydiert; so z. B. durch rauchende Salpetersäure unter Entzündung; durch verdünnte Salpetersäure langsamer, wobei Essig-, Propion-, Butter-, Paratoluyl-, Terephtal-, Terebinsäure und Dimethylfumaranhydrid entstehen; Chromsäure liefert Essig-, Terebin-, Terpenylsäure u. s. w.

O. Wallach (Lieb. Ann. 259, 1890, S. 309): Bei der Oxydation von Terpentinöl entsteht zuerst wahrscheinlich Pinol und Pinolhydrat, dann diesen Zwischenprodukten entsprechend Terebin- und Tergenylsäure.

Sehr energisch wirkt ferner das Chlor auf Terpentinöl ein, indem es demselben den Wasserstoff entzieht, sich mit diesem zu Chlorwasserstoff verbindend, und den Kohlenstoff abscheidet; meist tritt Entzündung unter Ausstoßen kräftiger Rußwolken ein. Bei gemäßigter Einwirkung des Chlors entstehen dagegen Substitutions- oder Additionsprodukte des Terpens. Brom wirkt ähnlich ein; bei genügender Abkühlung des Terpentinöls entsteht das Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Jod löst sich in kaltem Terpentinöl auf, liefert aber nach kurzer Zeit, beim Eintragen in warmes Oel sofort, eine explosionsartige Reaktion. Nach R. H. Davies Chem. Centralbl. 60, 1, 1889, S. 757) nimmt Terpentinöl, wie es im

Handel zu haben ist, 377 Prozent Jod auf (Durchschnitt aus 12 Bestimmungen), ist also von allen ätherischen Oelen dasjenige mit der höchen Jodzahl. Wird Jod im vierfachen Gewichte Terpentinöl gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen, so erhält man nach H. A. Armstrong (Berl. Ber. 12, 1879, S. 1756) bis 250° Destillate, welche neben Cymol einen nicht aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ enthalten (wahrscheinlich ein Gemisch eines bei 160 und eines bei 170° siedenden Kohlenwasserstoffs). Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Terpentinöl ist bereits ausführlich berichtet worden: es entsteht dabei der künstliche Kampher, das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welcher eine weiße krystallinische Masse bildet, bei 125° schmilzt und bei 210° siedet. Das Dichlorhydrat entsteht dagegen unter dem Einflusse von rauchender Salzsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische oder ätherische Lösung des Terpentinöls; es hat die Formel $C_{10}H_{16}$, 2HCl und bildet Krystalle, welche bei 48° schmelzen. — Bleibt Terpentinöl in feuchter Luft stehen oder enthält es Wasser, so bildet sich häufig das Terpentinölhydrat $C_{10}H_{16}$, $2H_2O$, welches auch Terpin genannt wird. Von diesem leiten sich verschiedene Hydrate ab. Das aus Terpentinöl von selbst sich ausscheidende Hydrat, auch Terpentinkampher genannt, hat die Formel $C_{10}H_{16}$, $2H_2O + H_2O$ und ist ein gut krystallisierender Körper, welcher beim Erwärmen das Krystallwasser verliert und in Terpin übergeht (Näheres hierüber siehe S. 128). — Die Veränderungen des Terpentinöls durch Hitze sind größtenteils schon erwähnt. Schon Regnault gab an, daß Terpentinöl beim Erhitzen in geschlossener Röhre in eine bei 300° siedende Verbindung übergeht. Bouchardat fand dann weiter, daß das Oel beim Destillieren unter Ueberhitzung seinen Geruch, seine Dichte und sein Drehungsvermögen verändert. Berthelot zeigte dann, daß überhitztes Terpentinöl zum Teil polymerisiert, zum Teil in isomere Verbindungen verwandelt wird (Journal Pharm. Chim. [3] 24, 1853, p. 428). Diese Umwandlung des Oels durch Hitze scheint bei 240 bis 250° zu beginnen; sie wird durch die Gegenwart gewisser Kontaktsubstanzen, wie Chlorcalcium, Salmiak, Flußspat, Chlorzink u. s. w., sehr begünstigt. Durch Wallachs Untersuchungen wurde festgestellt, daß die entstehende isomere Verbindung Dipenten ist. — Wird Terpentinöldampf durch eine nicht ganz bis zur Rotglut erhitzte Röhre geleitet, so bilden sich nach Tilden Isopren $C_5H_8$ Heptin, $C_7H_{12}$, Toluol, Metaxylol, Cymol, Dipenten und Polyterpene; ist die Röhre rotglühend, so erhält man nach Schultz (Berl. Ber. 10, S. 113) Benzol, Toluol, Metaxylol und Isomere, ferner Naphtalin, Phenanthren, Anthracen u. s. w., also Körper, welche sich im Steinkohlentheere finden. — Konzentrierte Schwefelsäure färbt gutes frisches Terpentinöl gelblichrot bis dunkelbraunrot, verhält sich aber gegen alte Terpentinölsorten verschieden; glasige Phosphorsäure färbt Terpentinöl rot. — Die Einwirkung des Terpentinöles auf Metalle hat J. M. Merrick studiert (Dinglers polyt. Journ. 211, 1874, S. 488). Dabei spielt die Luft eine wesentliche Rolle, und das Terpentinöl überträgt den Sauerstoff auf das Metall. Zinn wird sehr wenig angegriffen, während Blei nach und nach völlig in das Oxyd verwandelt wird.

Das Kamphin des Handels wird aus Terpentinöl gewonnen, und zwar nach F. Lorenz (Polyt. Centralbl. 20, 1854, S. 1406), wie folgt. Man bereitet sich aus 6 Gewichtsteilen gutem Chlorkalk mit 75 Gewichtsteilen Wasser in der Kälte

einen Auszug, welchen man klar filtriert und hierauf mit 70 Gewichtsteilen rohem Terpentinöl in eine verzinnte Destillierblase gibt, welche nur zu ²/₃ gefüllt werden darf. Man heizt vorsichtig an und erhält so lange in gelinder Destillationstemperatur, bis nur noch 4 Gewichtsteile Flüssigkeit in der Blase sind. Das noch trübe Destillat wird nunmehr in Glasflaschen gefüllt, welche man gut verschließt und 3 bis 4 Tage stehen läßt. Nach dieser Zeit ist das Wasser ausgeschieden, und man kann das Kamphin, welches die obere Schicht bildet, abheben. Es muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Das Kamphin ist völlig harzfrei und riecht angenehmer als Terpentinöl, hat aber heute keine technische Bedeutung mehr.

Verwendung, Verfälschung. Das Terpentinöl wird als Lösungsmittel für Harze in der Firnisfabrikation, als Verdünnungsmittel für Oelfarben, zur Darstellung des Kamphins, als Lösungsmittel für Kautschuk u. s. w., angewendet. Zum Lösen von Kautschuk muß nach C. Leber (Polyt. Centralbl. 29, 1863, S. 910) völlig harzfreies Terpentinöl genommen werden, da der geringste Harzgehalt ein schnelles Trocknen der Lösung verhindert und den Kautschuküberzug klebrig ausfallen läßt. Der Zusatz von Terpentinöl zu Oelfarben geschieht nicht allein, um eine größere Verdünnung bei ungeschwächter Deckkraft zu geben, sondern auch, um das Eintrocknen der Farben zu beschleunigen; das Terpentinöl ozonisiert nämlich den Sauerstoff der Luft, und das gebildete Ozon führt schnellere Oxydation des trocknenden Oeles herbei. Das Terpentinöl verharzt ebenfalls, bindet aber die Farbe nicht, daher man höchstens ¹/₃ vom fetten Oele an Terpentinöl zusetzen darf. Zum Auflösen von Harzen (Kopal, Bernstein u. s. w.) wird mit Vorliebe altes, schon oxydiertes Oel benutzt. — Weiter findet das Terpentinöl auch medizinische Verwendung als Bandwurmmittel, als Gegengift bei Phosphorvergiftungen, gegen Emphysem, als blutstillendes Mittel, gegen Geschlechtskrankheiten u. s. w. Bei Bronchitis und Emphysem benutzt man es als Inhalation, seiner antiseptischen Wirkung wegen. Beim innerlichen Gebrauch ist zu beachten, daß größere Mengen giftig sind; Kaninchen werden schon durch 15 bis 30 Tropfen Terpentinöl getötet. Terpentinölvergiftungen zeigen sich durch starke Diarrhöe, Veilchengeruch des Harns (schon bei längerem Einatmen der Dämpfe auftretend) bei nicht zu großen Dosen, Vermehrung (bei geringen) oder Verminderung (bei großen Dosen) der weißen Blutkörperchen, vorübergehende Temperatursteigerung mit darauffolgender Erniedrigung, Stirnkopfschmerz, Unruhe, Ohrensausen, Hautjucken u. s. w. an. Selbst fortgesetztes Einatmen der Dämpfe ruft Schlaflosigkeit, Kopf- und Nierenschmerzen hervor; nach Chevreul (Journ. f. prak. Chem. 88, 1863, S. 499) sind diese Krankheitserscheinungen aber nur vorübergehende und lassen sich durch gehörigen Luftwechsel überhaupt vermeiden. Während man im allgemeinen bei innerlichem Gebrauch stets reines Oel verwendet, muß im Gegensatze hierzu bei Phosphorvergiftungen altes stark oxydiertes Oel eingegeben werden (auf Zucker in Gallertkapseln, in Emulsion oder als Latwerge). Solches Oel oxydiert nämlich den Phosphor schnell, und die Oxyde des Phosphors haben keine giftige Wirkung; es soll sich auch eine nicht giftige terpentinphosphorige Säure bilden, die mit dem Harne abgeht (Husemann). Aeußerlich wird das Terpentinöl zu Einreibungen, früher auch als Verbandmittel angewendet. Auf der Haut ruft das Oel Rötung mit Geschwulst, nicht selten auch Bläschenbildung hervor. Ferner setzt man es mitunter Gurgelwässern, Klystieren u. s. w. zu.

Von Verfälschungen des Terpentiöles sind zu nennen: Petroleum und Petroleumäther (Armstrong), Teer- oder Pechöl (Maier).

Letzteres ist ein Nebenprodukt von der Gewinnung des Teers aus Kiefernholz und im rektifizierten Zustande nicht irgend wesentlich von Terpentinöl verschieden, so daß man also diesen Zusatz nicht eigentlich als Verfälschung bezeichnen kann, falls er nicht mit rohem teerhaltigem Oele geschah. Petroleum läßt sich im Terpentinöl daran erkennen, daß solches Oel bei vorsichtiger Destillation mehr als einige Zehntel Prozent Rückstand hinterläßt, der bläulich fluoresziert und in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Auch der Methode von W. M. Burton kann man sich zur Entdeckung des Petroleums im Terpentinöl bedienen, welche auf der Thatsache beruht, daß Terpentinöl durch Salpetersäure von 51,4 Prozent Gehalt völlig oxydiert wird, dagegen Petroleum durch eine solche Säure keine Veränderung erleidet. Nach beendeter Reaktion scheidet man die aus dem Oele entstandenen, in heißem Wasser löslichen Säuren und das Petroleum und bestimmt die Menge des letzteren (Chem. Centralbl. 61, 1, 1890, S. 882). Petroleumäther läßt sich dadurch auffinden, daß man das Oel mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure + 1 Vol. Wasser) in der Kälte durchschüttelt, nach längerer Einwirkungsdauer mit Wasserdämpfen abdestilliert, das Destillat mit stärkerer Schwefelsäure (4 : 1) behandelt und abermals destilliert. Bei unverfälschtem Oele beträgt die Menge des Destillates höchstens 4 bis 5 Prozent. Die Anwendung der Säure bezweckt Polymerisierung des Terpens, wodurch dasselbe schwerer flüchtig wird. (Armstrong, Chem. Centralbl. [3], 14, 1883, S. 206). Nach Marquardt (Pharm. Centralhalle 1888, S. 226) kommt ein sogen. Patentterpentinöl in den Handel, welches nichts anderes ist, als Mineralöl mit sehr wenig Terpentinöl. Die Dichte dieser Mischung beträgt 0,8087, ist also wesentlich niedriger als die des Terpentinöles. Nach dem Handelsbericht von Gehe & Komp., (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 482) kommt mitunter schlechtes französisches Terpentinöl in den Handel, welches wahrscheinlich mit Brenzöl (huile pyrogenée) verfälscht ist. Damit stimmen die Angaben Aignans überein. Französisches Terpentinöl wird nämlich nach A. Aignan (Compt. rend. 109, 1889, p. 944) mit bis zu 5 Prozent Harzöl verfälscht. Ein größerer Zusatz macht das Oel klebrig und erteilt ihm einen eigentümlichen Geruch. Während das reine Oel $\alpha_D = -60^0\ 26'$ bis $-63^0\ 20'$ zeigt, sinkt das Drehungsvermögen durch Zusatz von Harzöl beträchtlich, z. B. bei 5 Prozent Zusatz auf $\alpha_D = -54^0$. Die Harzöle werden durch trockene Destillation von Kolophonium erhalten und kommen in drei Sorten mit verschiedenem Drehungsvermögen in den Handel.

Im großen und ganzen wird Terpentinöl viel seltener verfälscht, als vielmehr selber zur Verfälschung anderer ätherischer Oele benutzt. Es läßt sich in den letzteren nur durch ziemlich umständliche chemische Methoden auffinden, unter denen die (S. 158 näher geschilderte) verbesserte Guajakprobe nach Hager (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 594) sich am meisten bewährt hat. Mitunter kann auch die Jodzahl einen Anhaltspunkt liefern.

Besondere Terpentinölarten. Zu den Terpentinölen zu zählen, aber im Handel nicht zu haben oder von besonderer Beschaffenheit, sind die folgenden Oele.

Rottannenöl, Fichtenöl. Dieses Oel wurde von F. Wöhler durch Destillation junger, harzfreier, entnadelter Zweige von Pinus abies L. (= Abies excelsa D. C. = Pinus excelsa Lam., gemeine Fichte, Rottanne) mit Wasser-

dämpfen erhalten. Das Oel bildet eine dünne, farblose, nach Fichtennadeln riechende Flüssigkeit, welche bei 167° siedet und an der Luft schnell zu einem klaren Firnis eintrocknet. Das rohe Oel ist ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Körper; wird es mit Kalium in Berührung gelassen, so scheidet sich unter Wasserstoffentwickelung eine braune Gallerte aus, und beim Abdestillieren erhält man ein citronen- und apfelsinenähnlich riechendes Oel, welches sehr dünnflüssig ist und das Licht stark bricht. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung des Terpentinöls ($C_{10}H_{16}$), siedet bei 167°, besitzt D = 0,856 bei 20° und bildet mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung. (Liebigs Annalen 47, 1843, S. 237). Aus diesen Angaben läßt sich nicht genau feststellen, welches Terpen vorliegt; wahrscheinlich war dasselbe noch nicht rein.

Sibirisches Terpentinöl. Dieses Oel wurde durch Destillation des Terpentins von Pinus sibirica mit überhitzten Wasserdämpfen erhalten, und zwar durch P. H. Golubeff (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1622). Aus der bei ungefähr 162° siedenden Fraktion scheidet sich bei 0° ein harter, optisch inaktiver Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ab, welcher bei 30° schmilzt und bei 159° siedet. Obwohl diese Zahlen nicht gut stimmen, liegt doch wohl zweifellos ein inaktives Kamphen vor, welches vielleicht erst infolge der Ueberhitzung sich gebildet hat. Auch die Fraktion von 230° scheidet eine krystallinische, noch nicht näher untersuchte Substanz aus.

Nußfichtenöl, Gräberfichtenöl. Nach W. Wenzell (Jahresbericht für Chemie auf 1872, S. 817) erhält man dieses Oel durch Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana Dougl., der Nuß- oder Gräberfichte. Dieser Baum ist in Kalifornien einheimisch. Das rohe Oel kommt unter den verschiedensten Namen als Fleckwasser in den Handel, so als Abieten, Erasen, Aurantin, Theolin u. s. w. Durch Rektifikation desselben erhält man ein bei 101° siedendes, dünnflüssiges, durchdringend orangeähnlich riechendes Produkt mit D = 0,694 bei 16,5°, welches leicht entzündlich ist und mit rauchloser, weißer Flamme verbrennt. Der Dampf erzeugt beim Einatmen Gefühllosigkeit. In Wasser ist Abieten nur spurenweise löslich, dagegen zur Hälfte in Weingeist von 95 Prozent. Durch Chlorwasserstoff wird das rektifizierte Oel nicht verändert; kalte Salpetersäure von D = 1,43 wirkt darauf nicht ein, warme Säure nur schwach, Schwefelsäure gar nicht. Trockenes Chlor wird reichlich absorbiert, wobei HCl entweicht; wird der Rückstand der Reaktion vom Chlorwasserstoff befreit, so hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit mit D = 1,666, welche in warmem Weingeist löslich ist. Das Abieten löst alle Fette mit Ausnahme des Ricinusöls auf. J. E. Thorpe hat das Oel einer erneuten Untersuchung unterzogen (Liebigs Annalen 198, 1879, S. 364) und zunächst festgestellt, daß der orangenähnliche Geruch einem im rohen Oele gelösten Harze zukommt, während mit Schwefelsäure ausgeschütteltes und sorgfältig rektifiziertes Abieten diesen Geruch nicht mehr besitzt. Weiter ergab sich, daß das reine Abieten nichts andres als Heptan $C_7H_{16}$ ist, was insofern sehr beachtenswert erscheint, als das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe im Pflanzenreiche zu den größten Seltenheiten gehört. Das Heptan stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich genau mit dem normalen Heptan aus Petroleum oder aus Azelainsäure überein. Einige Versuche von F. P. Venable (Berl. Ber. 13, 1880, S. 1649) machen es sehr wahrscheinlich, daß es sich hier wirklich um normales Heptan handelt.

### 9. Das Templin- oder Edeltannenöl,

auch Krummholzöl, Tannenzapfen- oder Tannensamenöl genannt (Oleum Pini Piceae), wird aus den Samen oder Zapfen der Weiß- oder Edeltanne (Pinus Picea L. = Abies pectinata D. C. = Abies alba Mill.) gewonnen. Es ist ein linksdrehendes Terpentinöl und besteht hauptsächlich aus Linkspinen. Nach Flückiger (Jahresb. f. Chemie 1855, S. 642) und Berthelot (Journ. Pharm. Chim. [3], 29, 1856, p. 38) erhält man es, indem man die Zapfen der Edeltanne mit Wasser destilliert; diese Arbeit wurde besonders im Emmenthal (Kanton Bern) ausgeführt. Das Oel hat einen sehr angenehmen, an Orangeblüten erinnernden Geruch. Bei der fraktionierten Destillation geht die Hauptfraktion bei 172° über; dieser Anteil besitzt die Formel $C_{10}H_{16}$, bildet eine farblose, mit der Zeit grün-

lichgelb werdende Flüssigkeit und hat balsamischen, an Citronenöl erinnernden Geruch. Das Templinöl besitzt die Dichte 0,856 bei 6°, den Refraktionsindex 1,467 und das spezifische Drehungsvermögen für Rot $[\alpha]_r = -76,9^0$. Mit alkoholischer Salpetersäure liefert Templinöl ein krystallisiertes Hydrat; durch Schwefelsäure wird es teils in Tereben, teils in polymere Verbindungen verwandelt. Chlorwasserstoff liefert damit ein flüssiges Chlorhydrat, aus welchem etwas künstlicher Kampher auskrystallisiert, während die alkoholische Lösung beim Einleiten von HCl ein krystallisiertes Chlorhydrat ergibt. Das Templinöl nimmt sehr leicht Sauerstoff auf und bleicht alsdann Pflanzenfarbstoffe wie Chlor, entfärbt Indigo, verwandelt Schwefelblei in schwefelsaures Blei u. s. w. — Maier beschreibt das Tannensamenöl, welches offenbar dem Templinöl sehr ähnlich ist und bei der Destillation der Tannensamen mit Wasser erhalten wird. Es ergeben die Tannensamen 10,4 bis 11,5 Prozent Oel bei der Destillation, dagegen nur 2,5 Prozent bei der Auspressung der vorher entfetteten Samen. Das Oel ist sehr dünnflüssig, wasserhell, stark lichtbrechend, neutral, von angenehm balsamischem Tannengeruch und milde gewürzhaftem Geschmack. 1 Teil Oel löst sich in 10 Teilen Weingeist mit D = 0,85; absoluter Alkohol oder Aether mischen sich damit in allen Verhältnissen. Das Tannensamenöl ist als Ersatz des Terpentinöles bei medizinischer Verwendung durch Zeller vorgeschlagen worden. —

Eine besondere Art Templin- oder Tannensamenöl beschrieb Buchner (Journ. f. prakt. Chemie 92, 1864, S. 109). Derselbe erhielt dieses Oel aus den Früchten von Abies Reginae Amaliae, einer in den Wäldern Arcadiens wachsenden Tannenart (vielleicht nur Varietät). In der Frucht dieser Tanne ist soviel ätherisches Oel enthalten, daß es schon beim Zerdrücken der Frucht ausfließt. Durch Destillation der zerquetschten Früchte mit Wasser läßt es sich sehr leicht gewinnen; der Ertrag war 21 Prozent. Das Oel ist farblos, sehr dünnflüssig und von angenehmem citronenartigem Geruch. Seine Dichte beträgt 0,868. Das Sieden beginnt bei 156°, steigt schnell bis 170° und bleibt hierbei längere Zeit, bis schließlich allmähliches Ansteigen auf 192° stattfindet. Die Ablenkung beträgt bis 20,2° C. und 25 ccm Flüssigkeitssäule —5°. Die Zusammensetzung des Oels entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. An der Luft verharzt das Oel sehr leicht und ozonisiert hierbei den Sauerstoff der Luft leichter, als Terpentinöl. Jod wird ohne Erhitzung gelöst, wobei sich das Oel braunrot färbt. Durch Chlorwasserstoff wird es gelb, braun, schließlich violett gefärbt, wobei ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ entsteht; dasselbe ist im gereinigten Zustande gelblich gefärbt und riecht weniger angenehm als das Oel. Welches Terpen vorliegt, läßt sich hiernach nicht mit Sicherheit sagen, wahrscheinlich ist es aber Linkpinen. Da sich die Früchte im offenen Gefäße Jahre lang aufbewahren lassen, ohne daß das ätherische Oel sich verändert und die Früchte selbst im unverletzten Zustande nicht nach dem Oele riechen, so ist anzunehmen, daß das Oel in luftdicht geschlossenen Behältern sich befindet. Auch dieses Terpentinöl wird sich besonders für medizinische Zwecke empfehlen und wird vielfach als Hausmittel zum innerlichen Gebrauch wie zum Einreiben für Mensch und Tier verwendet.

Uebrigens sei bemerkt, daß nach Stohmann unter dem Namen Templinöl ein gelbgrünes, eigentümlich unangenehm riechendes Oel in den Handel kommt, welches in Ungarn durch Destillation der Zweige von Pinus Pumilio, P. Mughus und Abies pecinata gewonnen werden soll. — Ferner sei darauf hingewiesen, daß das Edeltannenöl zur Zeit vielfache Verwendung in der Parfümerie findet, namentlich zur Herstellung wohlriechender Duftessenzen für Versprühung im Zimmer. Endlich ist zu erwähnen, daß man aus den Zapfen und Nadeln von Abies balsamea Mill. das Balsam-

tannenöl erhält, welches einen höchst angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt, welcher gleich wohl dem des Edeltannenöles nicht gleichkommt.

### 10. Das Fichtennadelöl,

auch Kiefernadelöl oder Waldwollöl genannt.

Dasselbe wird gewonnen, indem man Fichten- und Kiefernadeln, hauptsächlich die letzteren (von Pinus silvestris L., der gemeinen Kiefer), mit Wasser destilliert. Das Destillat besteht aus Wasser und ätherischem Oele, der Rückstand wird auf sogen. Waldwolle verarbeitet. Nach R. Hagen (Pogg. Annalen der Physik und Chemie 63, 1844, S. 574) enthält das Wasser des Destillats Ameisensäure, während das Oel je nach dem Alter der Nadeln mehr oder weniger gelblichgrün gefärbt ist. Das Fichtennadelöl ist dünnflüssig, von angenehm aromatischem, lavendelölähnlichem Geruch, in Alkohol und Aether löslich und verbrennt mit stark rußender Flamme. Seine Dichte beträgt 0,8859 bei 12°; es löst Kautschuk auf. Beim Destillieren geht zuerst ein farbloses, später ein gelbliches Oel über, während in der Retorte etwas braunes Harz zurück bleibt. Beim Destillieren mit Wasserdampf dagegen geht ein farbloses dünnflüssiges Oel über, welches das Licht stark bricht, angenehm aromatisch riecht und D = 0,868 bei 12° besitzt, während ein grünes zähflüssiges Oel zurückbleibt. Nach Hagen besitzt Fichtennadelöl dieselbe Zusammensetzung wie Terpentinöl, riecht jedoch anders und wird durch Chlorwasserstoff schwarzbraun gefärbt; ein festes Chlorhydrat ist nur schwer zu erhalten. Wallach hat neuerdings (1885) das Oel von neuem untersucht und in der Fraktion von 159 bis 165° Linkspinen als Hauptbestandteil, in der Fraktion von 170 bis 180° dagegen Linkslimonen nachgewiesen, sowie Dipenten darin gefunden. Verwendung findet das Fichtennadelöl in der Parfümerie wie in der Medizin. Nach dem Handelsbericht von Schimmel und Komp. (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419, 1323. — 11, 1887, S. 450) wird im russischen Gouvernement Wiatka aus den Nadeln von Larix Sibirica Ledebour das sibirische Fichtennadelöl in großem Maßstabe gewonnen. Dasselbe besitzt D = 0,913 und Siedepunkt = 169°. Es wird zur Zeit wenig beachtet, ist aber als billiger Ersatz des Edeltannenöls zu empfehlen. — Weiter beschreibt F. Flawitzky das sibirische Cedernnadelöl, welches er selber durch Destillation der frischen Nadeln von Pinus cembra L. mit Dampf erhalten hat (Chem. Centralbl. 60, 2, 1889, S. 986). Die Ausbeute betrug nahezu 1 Prozent. Das rohe Oel war stark rechtsdrehend. Aus dem Oele wurde ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 156°, der Dichte 0,8746 bei 0° oder 0,8585 bei 20° und $[\alpha]_D = + 45{,}04°$ gefunden. Das Terpen bildet ein festes bei 125° schmelzendes Monochlorhydrat, ein krystallisiertes Dichlorhydrat und ein bei 30° noch flüssiges Dibromid. Es liegt hier also Rechtspinen vor. Vergleiche übrigens auch das sibirische Terpentinöl von Golubeff (S. 201). — Auch ein kanadisches Fichtennadelöl kommt in den Handel, welches von Pinus canadensis herrühren soll.

Zu beachten ist, daß im Handel vielfach Edeltannenöl Latschenkiefernöl und Fichtennadelöl gemeinschaftlich mit dem letzten Namen belegt werden.

### 11. Das Latschenkiefernöl,

auch Zwergkiefernöl genannt, mitunter (nach Stohmann) auch als Templinöl in den Handel gebracht, unter welch letzterem Namen man jedoch im allgemeinen ein anderes ätherisches Oel versteht (siehe S. 201).

Nach A. Buchner (Liebigs Annalen 116, 1860, S. 323) wurde dieses Oel zuerst von Mack in Reichenhall als Nebenprodukt bei der Bereitung sogen. Fichtennadelbäder dargestellt. Hierzu wurden nämlich die Nadeln der Zwerg- oder Latschenkiefer (Pinus Pumilio Haenke oder Pinus montana Mill.), welches Nadelholz man auch Legföhre oder Krummföhre nennt, verwendet; die jungen Zweige samt den Nadeln im fein zerhackten Zustande mit Wasser destilliert, lieferten das Latschenkiefernöl neben Wasser als Destillat. Nach O. Schweißinger (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep.

S. 143) erhält man das Latschenkiefernöl durch Destillation der jungen Spitzen und Zapfen der Kiefer mit Wasser. Das ätherische Oel ist dünnflüssig, schwach gelblich gefärbt, linksdrehend und dem Templinöl im ganzen sehr ähnlich. Es besitzt einen angenehm balsamischen Geruch, an den Geruch der Tannennadeln oder an Wachholder erinnernd, der bei Verwendung von Zweigen der Zwergkiefer viel feiner ausfällt, als wenn man andere Kiefernarten benutzt. Das Oel besitzt D = 0,983 bei 17° (Buchner) oder 0,8695 bei 15° (Schmeißinger) und siedet bei 152°. Jod wirkt weniger heftig auf Latschenkiefer- als auf Terpentinöl ein; ebenso ozonisiert es den Sauerstoff der Luft schwächer als letzteres Oel. Durch Rektifikation mit Wasserdämpfen und darauffolgendes Trocknen über Chorcalcium wird das Oel farblos und wasserfrei, verliert aber seinen feinen Geruch. Dasselbe findet bei Behandlung des Rohöles erst mit Aetzkali, dann mit Kalium statt. Das Destillat war im letzteren Falle sauerstoffhaltig und entsprach in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel $C_{26}H_{43}O$ oder $C_{27}H_{45}O$, war also wahrscheinlich ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit einer geringen Menge eines Oxydationsproduktes. Wurde das Destillat nochmals mit Kalium behandelt, so trat abermals Wasserstoffentwicklung ein, wobei sich das Oel zuletzt schwarzbraun färbte. Hierauf wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert und ein Destillat erhalten, welches genau die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besaß. Dasselbe roch noch weniger angenehm, besaß D = 0,875 bei 17° und den Siedepunkt 161°; es war linksdrehend und zeigte bei 20° C. und 25 cm Flüssigkeitssäule die Drehung — 18°. Somit ist der Hauptbestandteil (wahrscheinlich der einzige) des Latschenkiefernöles Linkspinen. Nach Schweißinger enthält das Latschenkiefernöl ein bei 160 bis 170° siedendes Terpen mit D = 0,8535 bei 15°, welches in Weingeist und Alkohol leicht löslich ist, während das terpenfreie Oel zwischen 210 und 255° siedet und D = 0,9308 hat. Wird das Oel mit Eis gekühlt, so nimmt es große Massen Chlorwasserstoff auf, wobei sich das Volumen um 1/3 vermehrt; es entsteht eine gelbliche, angenehm nach Thymian riechende Flüssigkeit mit D = 0,982 bei 17° und der Formel $C_{10}H_{16}$, HCl. Ein festes Chlorhydrat wurde nicht erhalten; wahrscheinlich hatte sich etwas Dipentendichlorhydrat gebildet (wegen Gegenwart von Wasser), welches das an sich feste Pinenchlorhydrat flüssig erhält. — Die Zusammensetzung des Latschenkiefernöles wurde von A. Atterberg (Berl. Ber. 14, 1881, S. 2530) genauer untersucht. Derselbe fand darin: 1. Linkspinen mit dem Siedepunkt 156 bis 160° und der Dichte 0,871 bei 17,5°, welches festes Monochlorhydrat lieferte; 2. wahrscheinlich Sylvestren mit dem Siedepunkte 171 bis 176° und der Dichte 0,8598 bei 17,5°, welches den polarisierten Lichtstrahl links drehte, aber auffallenderweise kein krystallisierendes Monochlorhydrat ergab; 3. Sesquiterpen, welches gegen 250° sott, linksdrehend und wohlriechend war, sich über direktem Feuer nicht, wohl aber mit Wasserdämpfen unzersetzt destillieren ließ und an der Luft sich gelb färbte; 4. einen aus Polyterpenen bestehenden sehr dickflüssigen Destillationsrückstand, der nicht flüchtig war, in der Kälte erstarrte und sich leicht oxydierte. Nimmt man an, daß die Polyterpene durch die Erhitzung des Oeles erzeugt wurden, so wären also Linkspinen, Sylvestren und Sesquiterpen die Bestandteile des Latschenkiefernöles und letzteres der Träger des Wohlgeruches. Das Oel wird zu Parfümeriezwecken (selbst als Seifenparfüm) verwendet und eignet sich nach Buchner ganz besonders zum Ver-

spritzen im Zimmer, um der Luft den Geruch des frischen Tannenwaldes mitzuteilen.

Nach der siebenten Ausgabe des österreichischen Arzneibuches soll Latschenkiefernöl farblos oder grüngelb sein, eigentümlich aromatisch angenehmen Geruch, aromatisch bitteren und scharfen Geschmack, D = 0,85 und den Siedepunkt 170° haben. Nach Schimmel & Komp. (Bericht April 1890) ist dagegen D = 0,861 bis 0,865 bei 15° und der Siedepunkt 160 bis 250°. — Das Oel wird viel als angebliches Heilmittel, auch für Pastillen, Bonbons, Salben, Seifen u. s. w. benutzt.

## Zweite Gruppe: Flüchtige Oele der Monokotyledonen.

Die Klasse der einsamenlappigen Pflanzen liefert nur verhältnismäßig wenige und minder wichtige ätherische Oele. Es kommen dabei die folgenden Familien in Frage.

Familie der Liliaceen.

Allium sativum L., Knoblauch. Die Zwiebeln liefern das Knoblauchöl.

Allium Cepa L., die gemeine Zwiebel. Liefert das Zwiebelöl.

Allium ursinum L., der Bärlauch. Liefert das Bärlauchöl.

Familie der Amyrillidaceen.

Narcissus Jonquilla L., die Jonquille. Aus den Blüten erhält man das Jonquillenöl.

Familie der Iridaceen (Schwertlilien).

Iris florentina L. } Die Wurzelstöcke dieser Schwertlilien, die sogen.
Iris pallida Lam. } Veilchenwurzel ergeben das Veilchenwurzelöl.

Crocus sativus L., die Safranpflanze. Aus den getrockneten Narben erhält man Safranöl.

Familie der Araceen (Kolbenblütler).

Acorus Calamus L., gemeiner Kalmus. } Aus dem Wurzelstocke
Acorus gramineus Ait., japanischer Kalmus. } wird das Kalmusöl gewonnen.

Familie der Gramineen (Gräser).

Andropogon Nardus L., das Citronengras. Liefert Citronellaöl.

Andropogon Schoenanthus L., Lemon- und Gingergras. Liefert das Lemongrasöl und indische Geraniumöl.

Andropogon muricatus Retz., Vetiverpflanze. Der Wurzelstock ergibt das Vetiveröl.

Familie der Zingiberaceen.

Alpinia officinarum Hance. } Die Wurzel liefert das Galgantöl.
Alpinia Galanga Willd. }

Zingiber officinale Rosc., die Ingwerpflanze. Der Wurzelstock ergibt das Ingweröl.

Elettaria Cardamomum White et Maton. } Die Kardamomenpflanze,
Elettaria major Smith. } deren Früchte, bez. Samen das Kardamomenöl liefern.

Amomum Melegueta Rosc. Die Samen werden zur Herstellung des Paradieskörneröles benutzt.

Curcuma longa L., die Kurkumapflanze, deren Wurzel das Kurkumaöl liefert.

Curcuma Zedoariae Rosc., die Knollen ergeben das Zittweröl.

Irgend welche gemeinsamen Eigenschaften dieser Oele sind nicht zu nennen; selbst die Oele derselben Familie zeigen zum Teil entschiedene Abweichungen. Die meisten Monokotyledonenöle entstammen den Zwiebeln, Knollen oder Wurzeln der betreffenden Pflanzen. Die Oele der Liliaceen sind schwefelhaltig; diejenigen der Gräser enthalten einen Kampher $C_{10}H_{18}O$ als wesentlichen Bestandteil. In den physikalischen Eigenschaften zeigen sich ebenfalls beträchtliche Verschiedenheiten; die meisten hier zu besprechenden Oele sind leichter als Wasser, einige jedoch auch schwerer; die meisten flüssig, einige auch halbfest oder fest. Zu bemerken ist schließlich, daß nur Knoblauch-, Bärlauch-, Citronella-, Geranium-, Ingwer und Kardamomenöl genügend untersucht sind.

## 12. Das Knoblauchöl.

Oleum allii sativi. Essence d'ail. Garlic oil.

Abstammung, Gewinnung. Das Knoblauchöl stammt von Allium sativum L., Var. vulgare Döll., dem Knoblauch, ab und wird aus den zerstampften Zwiebeln dieser Pflanze durch Destillation mit Wasser erhalten. In den ersten Anteilen des Destillates ist bereits die Hauptmasse des Knoblauchöles enthalten. Der Ertrag wird zu 0,2 bis 0,25 Prozent, von Schimmel & Komp. zu 0,063 Prozent angegeben. Das rohe Oel muß einer Reinigung unterworfen werden.

Reinigung. Hierbei muß man sehr vorsichtig zu Werke gehen, dann erhitzt man es zu seinem Siedepunkte (150°), so tritt plötzlich rasche Erwärmung, begleitet von rascher Zersetzung ein, wobei unerträglich riechende Gase entstehen und schließlich nur eine klebrige, schwarze Masse in der Retorte zurückbleibt. Man muß deshalb im Wasserbade destillieren, oder auch mit Wasser mischen und durch Dampf abtreiben. Auch soll die Erhitzung über direktem Feuer möglich sein, wenn man mit Kochsalzlösung gemischt erhitzt. In allen diesen Fällen geht das Knoblauchöl über, ohne daß es ins Sieden kommt, während etwa $^1/_3$ vom rohen Oele als dicke schwarze Masse zurückbleibt.

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Knoblauchöl ist schwerer als Wasser, besitzt nämlich $D = 1{,}02$ bis $1{,}04$ (Maier), hat braungelbe Farbe und besitzt einen unerträglichen Knoblauchgeruch. Wird es bis 140° erhitzt, so färbt es sich tief dunkelbraun und erleidet bei ungefähr 150° unter starker Erhitzung stürmische Zersetzung. Es besitzt eine ziemliche Löslichkeit im Wasser. Das rektifizierte Knoblauchöl macht $^2/_3$ des rohen Oeles aus und ist (wenigstens für die ersten Fraktionen) blaßgelb bis farblos, dünnflüssiger als das rohe Oel und von weniger unangenehmem Geruch als dieses. Es ist spezifisch leichter als Wasser; erst die letzten Fraktionen haben größere Dichte. Nach Schimmel & Komp. (Bericht Oktober 1890) hat das reine Oel $D = 1{,}057$ bei 15°. In Wasser ist das Oel schwer in Alkohol und Aether leicht löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Wie Th. Wertheim nachwies (Liebigs Annalen 51, 1844, S. 289. — 55, 1845, S. 297), ist der Hauptbestandteil des Knoblauchöles Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$; ja es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Verbindung sogar ursprünglich das ganze Oel ausmacht.

Aber durch Oxydation bilden sich weiter geringe Mengen Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$ und höhere Schwefelverbindungen, (letztere nur im rektifizierten Oele) deren Natur noch nicht näher erkannt ist. Man könnte sich diesen Vorgang z. B. wie folgt erklären: $(C_3H_5)_2S + O = (C_3H_5)_2O + S$; $(C_3H_5)_2S + S = (C_3H_5)_2S_2$. Wird rektifiziertes Knoblauchöl, welches völlig wasserfrei ist, mit Natrium oder Kalium versetzt, so tritt Entwickelung von Wasserstoff ein, während sich ein brauner Absatz bildet: im letzteren ist Schwefelkalium enthalten, so daß wahrscheinlich die Reaktion $(C_3H_5)_2S_2 + K_2 = K_2S + (C_3H_5)_2S$ stattgefunden hat. Destilliert man sogleich nach Beendigung dieser Reaktion ab, so erhält man ein bei 140° siedendes Destillat, welches reines Allylsulfid ist und auf das Natrium oder Kalium keine Einwirkung mehr haben. Ueber die Eigenschaften des Allylsulfides ist bereits früher (S. 135) berichtet worden; hier sei noch angeführt, daß man diesen Körper auch synthetisch darstellen kann, z. B. nach dem Vorgange von A. Cahours und A. W. Hofmann (Liebigs Annalen 102, 1857, S. 285, 291) durch tropfenweises Eintragen von Jodallyl in eine konzentrierte alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium. Eine andere Darstellungsweise hat B. Tollens angegeben (Liebigs Annalen 156, 1870, S. 151, 158). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist übrigens das Allylsulfid nicht fertig gebildet in den Zwiebeln des Knoblauchs enthalten, sondern entsteht erst bei der Einwirkung des Wassers auf einen im Knoblauch enthaltenen, aber noch nicht näher bekannten Körper. Uebrigens ist es Wertheim gelungen, das Knoblauchöl in Senföl überzuführen.

Von chemischen Reaktionen des Knoblauchöles sind die folgenden bemerkenswert. Verdünnte Säuren und Alkalien haben keine Einwirkung darauf, während starke Salpetersäure es stürmisch oxydiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit purpurroter Farbe; durch Chlorwasserstoff wird es, falls es völlig trocken ist, indigoblau gefärbt, welche Farbe bei Zusatz von Wasser sofort verschwindet.

Verwendung. Das Knoblauchöl ruft auf der Haut heftigen Schmerz hervor, bewirkt ein Rotwerden derselben, ja erzeugt Blasen auf ihr. Es ist daher unter Umständen zu Einreibungen verwendbar. Innerlich genommen wirkt das Oel erregend und ist auch als Mittel gegen Würmer verwendet worden. (Maier). Neuerdings wird es als Küchengewürz empfohlen (Schimmel).

Anmerkung. Das Allylsulfid ist auch der Hauptbestandteil einiger anderer ätherischer Oele, so insbesondere einiger Cruciferenöle. Zu nennen sind das Löffelkrautöl von Cochlearia officinalis, das Pfefferkrautöl von Lepidium latifolium, das Rettichöl von Raphanus sativus, das Stinkasantöl von Asa foetida, das Knoblauchkrautöl von Alliaria officinalis, das Oel von Thlaspi arvense, von Iberis amara, von Capsella bursi pastoris, von Raphanus Raphanistrum, von Sisymbrium nasturtium u. s. w. Sehr oft werden die betreffenden Teile dieser Pflanzen zur Gewinnung des Knoblauchöles mit verwendet.

## 13. Das Zwiebelöl

wird aus den Zwiebeln von Allium Cepa L., der gemeinen Zwiebel, in ganz gleicher Weise erhalten, wie das Knoblauchöl, dem es auch in seiner Beschaffenheit und Zusammensetzung gleicht. Es wurde durch Schimmel & Komp. in den Handel gebracht (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452). Der Ertrag war 4,66 Prozent. Das Oel besitzt rotbraune Farbe und die Dichte 1,036 bei 19°.

## 14. Das Bärlauchöl.

Das Bärlauchöl stammt von Allium ursinum L., dem Bärlauch, der in der ganzen nördlichen gemäßigten Zone heimisch ist und einen unerträglichen, weithin wahrnehmbaren Geruch besitzt, — man denke an sein massenhaftes Auftreten im Rosenthale bei Leipzig. Schimmel & Komp. haben aus der Pflanze ein Oel gewonnen, welches F. W. Semmler näher untersuchte (Liebigs Annalen 241, 1887, S. 90). Das rohe Oel ist von dunkelbrauner Farbe bricht das Licht stark und riecht dem rohen Knoblauchöl sehr ähnlich. Der Geschmack ist brennend scharf, die Dichte 1,015 bei 13°. In Wasser löst sich das Oel sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es rasch unter Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstandes von durchdringendem Geruche. Gegen die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft ist das Oel unempfindlich. Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff wirken auf Bärlauchöl ebenso ein, wie auf Knoblauchöl. Da das Bärlauchöl Brom absorbiert, so war auf das Vorhandensein einer ungesättigten Verbindung zu schließen, welche, wie die Untersuchung ergab, schwefelhaltig, aber stickstoff- und sauerstofffrei sein mußte.

Das Oel wurde der Destillation unterworfen, wobei es ein ganz ähnliches Verhalten wie Knoblauchöl zeigte, d. h. die Destillation begann bei ungefähr 96° und ging bei 140° in eine stürmische Zersetzung über. Arbeitete man aber bei niederen Temperaturen im Wasserbade und rektifizierte in gleicher Weise die Destillate, so erhielt man zwei Fraktionen und einen Rückstand. Es mußte bei dieser Arbeit jedoch jedes eigentliche Sieden der Flüssigkeiten vermieden werden. Die erste Fraktion siedet bei 90 bis 100°, ist gelblich gefärbt und macht $^2/_3$ des gesamten Rohöles aus. Die zweite Fraktion geht bei 100 bis 107° über und hat braune Farbe; ihre Menge ist sehr gering. Bei 107° bleibt noch eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit zurück, welche ziemlich $^1/_3$ vom Oel beträgt und äußerst widerlich riecht, während z. B. der Geruch der ersten Fraktion weniger unangenehm als der des Oeles ist. Werden die beiden Fraktionen mit metallischem Kalium behandelt und dann abermals destilliert, so ergibt sich in beiden Fällen ein Destillat vom Siedepunkt 101° und der Dichte 0,9125, dessen Geruch dem der Blüten des Bärlauches gleicht und welches aus reinem Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ besteht. (Unter „Vinyl" versteht man das einwertige Radikal $C_2H_3$ von der Konstitution $CH_2 = CH —$. Es wäre dies das zum Allyl $C_3H_5$ nächst niedrige Radikal aus der Reihe der Radikale von der Formel $(C_nH_{2n-1})^I$. Man kennt nur eine kleine Anzahl von Vinylverbindungen, z. B. $C_2H_3Cl$ Monochloräthylen gleich Vinylchlorid). Das Vinylsulfid ist sehr leicht flüchtig; es absorbiert Halogenwasserstoffsäuren und Brom; mit Brom entsteht die Verbindung $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$, was natürlich nur durch Lösung der Doppelbindung im Vinyl möglich ist. — Außer dem Vinylsulfid, welches den Hauptbestandteil des Bärlauchöles ausmacht, finden sich in dem Oele noch Vinylpolysulfide und in ganz geringen Mengen ein Merkaptan und ein Aldehyd.

## 15. Das Jonquillenöl

ist von Robiquet aus den frischen, eben erst geöffneten Blüten von Narcissus Jonquilla L. (Familie der Amaryllidaceen), einer in Südfrankreich einheimischen Narzissenart durch Extraktion mit Aether im Verdrängungsapparate erhalten worden (Husemann). Wird nämlich der ätherische Extrakt verdunstet, so hinterbleibt ein gelbes butterartiges ätherisches Oel, welches in der Handwärme schmilzt, aber erst über 100° siedet. Es besitzt angenehmen Geruch und scheidet bei der Abkühlung gelbliche geruchlose sublimierbare Mengen von Jonquillenkampher ab. Dargestellt wird dieses Oel jedoch technisch nicht, vielmehr kommt nur eine Jonquillenpomade in den Handel (Hirzel), welche man nach der Methode der Absorption bereitet und die einen vorzüglichen Geruch besitzt.

Auch eine andere Narzissenart, nämlich Narcissus poëticus L., wird bei Nizza angebaut, um ihren schönen aber etwas betäubenden Wohlgeruch durch Absorption an Fett zu binden.

## 16. Das Veilchenwurzel- oder Irisöl.

Essence d'Iris de Florence. Orris oil. Die Wurzelstöcke verschiedener Schwertlilienarten (Familie der Iridaceen) führen den Namen „Veilchenwurzel" (Radix Iridis) wegen ihres äußerst angenehm veilchenartigen Geruches. Namentlich kommen in Frage die Rhizome von Iris florentina L. und von Iris pallida Lam. Diese Veilchenwurzel riecht im frischen Zustande unangenehm; wird sie aber geschält und rasch und vorsichtig getrocknet, so nimmt sie angenehmen Veilchengeruch an. Sie wurde früher ihres Gehaltes an scharfem Kampher wegen in der Medizin verwendet und dient im frischen Zustande im Orient als Schminke, da der Saft die Haut reizt und rötet, im trockenen Zustande zur Herstellung kleiner wohlriechender Schnitzereien (z. B. Rosenkränze), endlich in Form von Pulver zur Bereitung von Riechpulvern u. s. w. — Wird die Veilchenwurzel tagelang mit Wasser oder Dampf destilliert, so geht ungefähr 0,1 (Schimmel & Komp.) bis höchstens 0,8 (Mierzinski, Riechstoffe) Prozent einer fettigen auf dem Wasser erstarrenden Masse über, welche man als Veilchenwurzelöl bezeichnet. Die ersten Nachrichten über das Oel rühren von H. A. Vogel her, welcher darin einen Iriskampher annahm. Dumas isolierte diesen Kampher und gab ihm die Formel $C_4H_8O$; er bildet weiße perlmutterglänzende Schüppchen, welche bei 32° schmelzen. Flückiger endlich konstatierte, daß die Hauptmasse des Oeles Myristinsäure $C_{13}H_{27}COOH$ mit dem Schmelzpunkt 51° sei, welcher eine sehr kleine Menge einer bräunlichen dicklichen, noch bei —11° flüssigen Substanz beigemischt ist; diese Flüssigkeit ist der Träger des Wohlgeruches. Nach Hager (Chem. Centralbl. [3] 6, 1875, S. 688) ist das Oel fest, erbsengelb, vom Schmelzpunkt 38 bis 40°, dem Erstarrungspunkt 28° und in 5 bis 6 Teilen Alkohol löslich. Das Veilchenwurzelöl wirkt auf die Haut fast wie Phenol ein. Es ist zwar im Preise sehr heruntergegangen, gehört aber immer noch zu den kostspieligen Oelen. Schimmel & Komp. brachten das Oel 1874 zu 2400 Mark pro 1 kg in den Handel, während dieselbe Menge im Jahre 1886 nur noch 850 Mark kostete. Im kleinen läßt sich das Oel im Vakuum destillieren, was jedoch im großen nicht möglich ist. Das Veilchenwurzelöl dient namentlich zur Erzeugung, bezüglich Verstärkung von Veilchengeruch und wird in stets wachsenden Mengen verlangt (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 1380).

## 17. Das Safranöl.

Oleum Croci. Essence de safran. Saffron oil.

Die Safranpflanze (Crocus sativus L.) ist schon im Altertume angepflanzt worden, da die getrockneten Narben der Pflanze den Safran lieferten, der früher als Heilmittel in hohem Ansehen stand. Zur Zeit wird Safran nur noch zum Gelbfärben von Speisen benutzt; im Orient ißt man auch die Knollen (Engler-Prantl). In dem Safran ist aber auch ein ätherisches Oel enthalten, welches man durch Destillation mit Wasser oder durch Extraktion mit Aether gewinnen kann. Die ersten Mitteilungen hierüber rühren von Bouillon, Lagrange und Vogel her, welche auch die Beobachtung machten, daß es bei der Destillation mit salzhaltigem Wasser nicht gelingt, alles ätherische Oel zu gewinnen. Die Ausbeute betrug ungefähr 1,6 Prozent. Nach Henry erhält man dagegen über 9 Prozent von einem gelben, dickflüssigen, im Wasser untersinkenden Oele mit Safrangeruch und brennend scharfem Geschmack, welches an der Luft allmählich fest wird (Husemann). Das Oel im festen Zustande bekommt ein wachsähnliches Ansehen und ist nunmehr leichter als Wasser; es ist in Safranstearopten übergegangen. Das Safranöl siedet bei 208 bis 210° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Ebenso scheint es in Wasser sehr viel mehr löslich zu sein, als andere ätherische Oele (Maier); doch findet mit Wasser eine Zersetzung statt, bei welcher das Wasser saure Reaktion annimmt. Ebenso wird das Oel durch Kalilauge zersetzt. Jod wird in ziemlicher Menge absorbiert. Die Zusammensetzung des rektifizierten Oeles entspricht nach Weiß der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ (Mierzinski). Ein Safranöl, welches leichter als Wasser war, will B. Quadrat bei Destillation des Safrans mit Wasser erhalten (Journ. für prakt. Chemie 56, 1852, S. 68, 71), welches sich nach kurzer Zeit in eine weißliche Masse verwandelt, die im Wasser untersinkt.

## 18. Das Kalmusöl.

Oleum Calami radicis s. O. C. aromatici. Essence d'acore ou de roseau, Oil of sweet flag.

Abstammung, Gewinnung. Der Kalmus (Acorus Calamus L.), Familie der Araceen, ist auf der nördlichen Halbkugel weit verbreitet und wächst besonders in sumpfigen und stehenden Gewässern. Der Wurzelstock enthält ungefähr 1,3 Prozent des aromatisch bitter schmeckenden Kalmusöls, und zwar vorzugsweise in der Rinde. Das Oel ist in zahlreichen kugeligen Zellen enthalten. Auch der japanische Kalmus (Acorus gramineus Ait) bildet neuerdings ein Rohmaterial zur Gewinnung des Oels. Zur Darstellung des Kalmusöls benutzt man am besten bloß die beim Schälen der Rhizome abfallenden Rinden, da diese am ölreichsten sind; verwendet man aber die ganzen Wurzelstöcke, so braucht man nicht zu zerkleinern, da hierdurch die Ausbeute nur ganz wenig erhöht wird. Bei der Destillation von frischen Wurzeln ergeben sich nach Zeller 0,3 Prozent, bei Verwendung von trocknen Wurzeln 1,4 Prozent und endlich nach Vogel aus der Schale 1,1 Prozent Oel. Der japanische Kalmus enthält 5 Prozent Oel.

Physikalische Eigenschaften. Das Kalmusöl ist im frischen Zustande blaßgelblich, wird aber rötlichgelb oder hellbräunlich, wenn es einige Zeit aufbewahrt wird. Es ist dickflüssig und riecht stark und nicht unangenehm aromatisch, wie die Wurzel, während der Geschmack bitterlich kampherartig ist. Die Dichte wird zu 0,926 (Symes) angegeben; nach Gladstone liegt sie zwischen 0,9388 und 0,9416, während Martius 0,962 anführt. Das Oel ist leicht löslich in Alkohol und Aether; doch ist die Lösung in Alkohol nicht ganz vollständig, wenn nicht sehr viel Alkohol angewendet wird, daher Schimmel & Komp. ein konzentriertes Kalmusöl in den Handel bringen, welchem auf kaltem Wege der schwerlösliche Anteil entzogen ist (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1308). Das japanische Kalmusöl ist leichter löslich als das gewöhnliche, hat D = 0,991 bei 16° und siedet bei 210 bis 290° (Bericht von Schimmel; Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451). — Das Kalmusöl wird durch Rektifikation mit Wasser hellgelb, verliert aber dabei an Aroma.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Nach Schnedermann (Liebigs Annalen 41, 1842, S. 374) liefert das Kalmusöl mit Wasserdampf ein Destillat bis 195° und einen Rückstand der bei 260° siedet; beide Anteile enthalten Sauerstoff und zwar die erste Fraktion des Destillats nur 1½ Prozent O, so daß anzunehmen ist, daß sie in reinem Zustande aus Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht. Dieselbe bildete eine farblose Flüssigkeit. Der bei 195° siedende Teil des Destillats enthält 8,29 Prozent Sauerstoff, der bei 260° siedende Rückstand 10,19 Prozent Sauerstoff Der Rückstand bildete eine hellbraune, nach Kalmus riechende Flüssigkeit und besaß D = 0,979 und den Siedepunkt 260°; er ist eine Mischung von Oel mit harzigen Oxydationsprodukten. Nach J. H. Gladstone (Jahresb. für Chemie 1863, S. 545) besteht dagegen das Oel fast ganz aus einem bei 260° siedendem Kohlenwasserstoff; erst gegen Ende der Destillation geht etwas Cörulein, ein blauer Farbstoff, über. — Endlich hat A. Kurbatoff im Kalmusöl zwei Terpene $C_{10}H_{16}$ aufgefunden. Das eine siedet bei 158 bis 159°, hat die Dichte 0,8793, löst sich im Alkohol und Aether, besitzt terpentinartigen Geruch und bildet mit Chlorwasserstoff eine krystallini-

sche Verbindung. Das zweite Terpen siedet bei 250 bis 255°, ist bläulich gefärbt, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und gibt kein festes Chlorhydrat. Während das erste Terpen voraussichtlich Pinen sein wird, läßt sich über das zweite nichts bestimmtes aussagen, zumal es, wie die Farbe andeutet, nicht rein war.

Das Kalmusöl wird durch längeres Erwärmen auf 15° balsamartig dick. In alkoholischer Kalilauge wird es leicht und klar gelöst. Jod wird ohne heftigere Reaktion aufgelöst; doch verhalten sich Kalmusöle von verschiedenem Alter in dieser Beziehung etwas verschieden. Da das Oel sauerstofffrei ist, so gibt es mit Natrium keine oder nur geringe Gasentwickelung.

Verfälschung, Verwendung. Verfälschungen des Oels mit Terpentinöl kamen früher sehr häufig vor, so daß Maier angibt, das käufliche Kalmusöl enthalte stets Terpentinöl. Diese Verfälschung ist leicht durch den Geruch beim Verdunsten erkennbar. Sonst wird noch wasserfreier Alkohol beigemischt. — Die Hauptverwendung findet das Oel in der Likörfabrikation. Seltner dient es als Parfüm für Seifen und Pomaden, in welchen Fällen man seinen Geruch stets durch andere Oele verdecken muß. Ferner stellt man Kalmuskügelchen her (Rotulae calami), welche statt der Pfefferminzkügelchen benutzt werden. Innerlich angewendet wirkt das Oel sehr kräftig tonisch erregend, daher man es bei Wechselfiebern u. s. w. benutzte. In spirituöser Lösung ist es innerlich wie äußerlich gegen Gicht empfohlen worden. Auch wird es gegen Würmer mit Erfolg angewendet.

### 19. Die Gras- oder Andropogonöle.

Abstammung. Aus der Familie der Gräser (Gramineae) ist es insbesondere die Gattung Andropogon L., welche wohlriechende flüchtige Oele liefert. Diese Gattung ist über die ganze Erde verbreitet, jedoch nur ausnahmsweise außerhalb der Tropen zu finden, und nur die tropischen Pflanzen liefern ätherisches Oel. Besonders zu nennen sind die Spezies: 1. Andropogon muricatus Retz. = Anatherum muricatum Beans., die Vetiverpflanze (indisch: Khuskhus oder Vena), deren Wurzelstock (Radix Anatheri s. Vetiveriae) sehr aromatisch ist und als Stimulans, wie als Antiseptikum (z. B. Anatherinmundwasser) verwendet wird. Aus ihm gewinnt man das ätherische Oel.

2. Andropogon Nardus L., das Citronengras, welches in Ceylon und Vorderindien wächst und in allen Teilen reich an ätherischem Oele, dem sogen. Citronellaöle, ist.

3. Andropogon Schoenanthus L., das Lemongras, der vorigen Pflanze sehr ähnlich, liefert das Lemongras- und das ostindische Geraniumöl. Das Citronen- wie das Lemongras werden auch als stimulierende und krampfstillende Mittel gegen Neuralgien und Rheumatismen, eine Varietät des Lemongrases, var. Iwarancusa, auch als Heilmittel gegen Cholera verwendet (Engler-Prantl).

Wir haben somit drei verschiedene Grasöle zu unterscheiden, nämlich das Citronella-, das Lemongras- und das Vetiveröl; davon ist das zuerst genannte Oel das wichtigste.

Citronellaöl, auch Citronengrasöl, indisches Melissenöl. Oleum Citronellae s. Melissae indicum. Huile de Citronella. Citronella-oil. Wie schon erwähnt, stammt dieses Oel von Andropogon Nardus L.

Nach Freudenberg (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 186) sind in den westlichen und namentlich südlichen Provinzen von Ceylon ungefähr 405000 a Landes mit Citronengras bepflanzt. Die Gewinnung geschieht fast ausschließlich im südlichen Ceylon, und zwar auf großen Plantagen mit regelrechten Destillierapparaten durch Dampf, bei ärmeren Anbauern in kleinen Kesseln und primitiven aus irdenen Gefäßen zusammengesetzten Destillationseinrichtungen. Die besten Monate zur Ernte und Destillation sind Dezember — Januar, März — April und Juli — August. Eine gut gehaltene Plantage gibt in der That dreimal im Jahre Ernte; jede gute Ernte liefert pro 40,5 à 24 Flaschen Oel zu je 45 kg, was also bei dreimaliger Ernte 135 kg Oel von 40,5 a entspricht. In schlechten Jahren kann man nur zweimal ernten und erhält bei schlechter Ernte nur 18 Flaschen von 40,5 a bepflanzten Landes. Eine Hauptschwierigkeit für die Destillation bildet der Mangel an gutem Brennholz. Die Produktion an Citronellaöl ist ganz riesig angewachsen; so sind z. B. 1888 wenigstens 283500 kg Oel erzeugt worden (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 499. — 13, 1889, S. 1358). Dementsprechend sind auch die Preise gesunken: 1865 kostete 1 kg noch 13 Mk., 1887 bloß 3,20 Mk. Haupthandelsplätze für das Oel sind Colombo und Point de Galle (Punto).

Physikalische Eigenschaften. Das Oel ist dünnflüssig, grünlichgelb bis braun, in der Marke Fisher, die besonders gesucht wird, farblos (Deite). Der Geruch ist angenehm melissenähnlich, tritt aber erst in sehr großer Verdünnung mit voller Reinheit hervor. Die Dichte des Oels beträgt nach Williams 0,893 bis 0,897 bei 15,55°, nach Dodge 0,877 bei 16° und 0,875 bei 20°; der Siedepunkt liegt bei 213 bis 219° oder nach Dodge bei 200 bis 240°. Das reine Citronellaöl löst sich nach Schimmel & Komp. in 10 Teile Weingeist (von 80 Volumprozent) nach kräftigem Umschütteln klar auf und besitzt nicht unter 0,895 Dichte bei 15°.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach J. H. Gladstone (Chemical News 24, 1871, p. 283) enthält des Citronallaöl einen sauerstoffhaltigen flüssigen Körper $C_{10}H_{18}O$ Citronellol, welcher D = 0,8742 bis 0,875 besitzt, bei 200° siedet und das polarisierte Licht links dreht; derselbe ist dem Absinthol aus Wermutöl in vieler Beziehung sehr ähnlich. Nach C. T. Kingzett (Chem. N. 32, 1875, p. 138) enthält das Oel kein Terpen und gibt daher bei Oxydation durch Luft unter Wasser dem letzteren kein Wasserstoffsuperoxyd ab. Nach E. Kremers (Chem. Centralbl. 19, 1888, S. 898) ist dagegen im Citronellaöl enthalten: Heptylaldehyd $C_7H_{14}O = C_6H_{13}COH$; ein Terpen $C_{10}H_{16}$; Citronellol $C_{10}H_{18}O$; endlich in geringeren Mengen Essigsäure und Baldriansäure. Diese beiden Säuren scheinen durch Oxydation des Heptylaldehydes entstanden zu sein, und mit dem Citronellol (als Alkohol) Ester zu bilden. Der Gehalt des Citronellaöls an Heptylaldehyd deutet darauf hin, daß das von Kremers untersuchte Oel nicht rein war (Seifenfabrikant 9, 1889, S. 336). Nach F. D. Dodge (Chem. Centralbl. 61, 1, 1890, S. 127) geht Citronellaöl zwischen 200 bis 240° unter Hinterlassung von 10 Prozent eines dicken öligen Rückstandes über. Das Destillat enthält einen Aldehyd; es bildet eine farblose eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche schwach rechtsdrehend wirkt und bei 202 bis 207° siedet. Die Dichte des Destillates ist 0,859 bei 25°. Als Bestandteil wurde darin der Citronellaldehyd $C_{10}H_{18}O$ (das Citronellol von Kremers nachgewiesen. Dieser Aldehyd liefert wenn man seine essigsaure Lösung mit Natriumamalgam behandelt, den Citronellalkohol $C_{10}H_{20}O$, eine angenehm rosenartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 222 bis 230° und D = 0,8741 bei 26,5°, welcher auch in geringen Beträgen im Oele selbst vorkommt. Die Konstitution des Aldehydes und Alkoholes dürfte nach Dodge die folgende sein:

$C_4H_9CH = CHCH(CH_3)CH_2CH_2OH$ für den Alkohol,
$C_4H_9CH = CHCH(CH_3)CH_2COH$ für den Aldehyd, so daß letzterer also ein β-Methyl-δ-Isobutylallylacetaldehyd wäre. Außer dem Aldehyd und dem Alkohol enthält das Citronellaöl noch ein bei 177° siedendes Terpen, vielleicht Limonen. —

Sonach ist der Hauptbestandteil des Citronellaöls das Citronellol $C_{10}H_{18}O$, welches ein Methylisobutylallylacetaldehyd wäre, während geringere Mengen eines Terpens (Limonen?) und eines Alkohols (Citronellalkohol $C_{10}H_{20}O$) darin auftreten.

Von sonstigen chemischen Eigenschaften des Oeles ist hervorzuheben, das dasselbe nach Williams (1889) 3,35 bis 3,43 Prozent Aetzkali und 186,3 bis 191,26 Prozent Jod absorbiert. Salpetersäure zersetzt das Oel in der Wärme sehr heftig, wobei ein gelbes, schmieriges Harz zurückbleibt, welches sich in Alkohol mit goldgelber Farbe löst (Mierzinski). Aus dem Citronellol erhält man nach Gladstone ein Dibromid, welches beim Erhitzen in Wasser, Bromwasserstoff und Cymol zerfällt.

Verfälschungen, Verwendung. Das Citronellaöl wird mit fetten Oelen und sehr oft mit Petroleum verfälscht. Der Nachweis dieser Stoffe geschieht (nach Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1358) wie folgt: Setzt man allmählich 10 Teile 80prozentigen Weingeist zu und schüttelt um, so löst sich reines Oel klar, während bei Verfälschung mit Erdöl milchigweiße Trübung, bei Gegenwart von fetten Oelen einfache Trübung auftritt; nach längerem Stehen scheidet sich dann fettes Oel am Boden, Petroleum an der Oberfläche aus. Bei Verwendung von nur 1 bis 2 Teilen Weingeist löst sich mit Petroleum verfälschtes Oel klar auf, während mit fettem Oel versetztes Trübung zeigt. Außerdem muß die Dichte bestimmt werden; sie darf nicht unter 0,895 sein. Verwendet wird Citronellaöl, wie schon erwähnt, als Heilmittel, hauptsächlich aber als Seifenparfüm, ferner als Ersatz des Verbenaöls, auch wohl zur Verfälschung von Rosenöl.

Lemongrasöl, auch indisches Melissenöl, indisches Verbenaöl, indisches Geraniumöl, Rusaöl, Ingwergrasöl, indisches Palmarosaöl oder Gingergrasöl genannt. Wie schon erwähnt, erhält man das Oel aus Andropogon Schoenanthus L., nach anderen das Lemongrasöl aus A. citratus, das indische Geraniumöl aus A. Schoenanthus und das türkische Geraniumöl aus A. pachnodes (Roscoe). Nach Stohmann ist Lemongras und indisches Verbenaöl identisch, ferner ebenso Gingergras-, indisches Palmarosa- und indisches Geraniumöl, nach Roscoe sind Lemongras- und indisches Verbena-, sowie indisches Melissenöl einerseits, indisches Geranium-, Rusa- und Ingwergrasöl, andrerseits identisch. Es herrscht also hier noch ziemliche Unklarheit. Nach J. Stenhouse endlich stammt das Oel von Andropogon Ivarancusae, was nach Engler-Prantl eine Varietät von A. Schoenanthus, nach anderen aber die Stammpflanze für das Vetiveröl ist. Schimmel & Komp. machen über die hier in Frage kommenden Oele folgende Mitteilungen. Das Lemongras ist ein grobes hartes Gras, welches auf den westlich von Ostindien gelegenen Inseln wächst und fast keiner Kultur bedarf. Die Hauptmasse des Lemongrasöls wird von Indien und der malayischen Halbinsel zugeführt. Der Export von Ceylon betrug 1885 etwa 274 kg, 1886 nur 165 kg. Das Oel spielt im ostindischen Arzneischatze eine große Rolle, indem es zu äußeren Einreibungen bei Rheumatismus, wie innerlich als reizendes und schweißtreibendes Mittel, ja auch als wirksames Mittel gegen Cholera verwendet wird. Das Ginger-

gras (A. Schoenanthus) wächst massenhaft wild in Centralindien und in den Nordwestprovinzen von Ostindien. Es liefert zweifellos sowohl das feine Geranium- oder Palmarosaöl, wie auch das ordinäre Gingergrasöl. Wahrscheinlich besteht letzteres aus unangenehmer riechenden, gesondert aufgefangenen Fraktionen der Destillation des Grases. Das ostindische Geranium- oder Gingergrasöl ist selten in brauchbarer Beschaffenheit zu erhalten und stets mit Terpentinöl verfälscht (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 546). Nach Lisboa existiert noch eine Grasart Andropogon odoratus, von den Eingeborenen „Gawat wedi" genannt, in Lanowli heimisch, aber auch bei Khardi wachsend, deren Oel goldgelb, von mildem süßem Geruch ist und den übrigen Grasölen an Feinheit vorangeht.

Physikalische Eigenschaften. Das Lemongrasöl besitzt eine grünliche oder bräunliche Farbe und riecht melissen- oder citronenähnlich (Mierzinski, Riechstoffe; Stohmann); auch an den Geruch der Verbena oder an Birnen erinnert es. Singapore und Ceylon sind Hauptanbauplätze. Nach Deite ist es dunkelgelb und ziemlich dickflüssig, im Geruche an Verbena erinnernd. Gladstone gibt die Dichte zu 0,8741 bei 20° und den Siedepunkt zu 200°, Williams die Dichte zu 0,897 bis 0,898 und seinen Siedepunkt zu 222,2° an. — Das ostindische Geraniumöl wird hauptsächlich in Khandesh (Präsidentschaft Bombay) hergestellt; das dem Distrikte Namár oder Nimar entstammende heißt Grass oil of Namar (Maier nennt es Namursches Oel); bei den Türken wird es Idris yaghi oder Entersha genannt (Mierzinski, Riechstoffe). Das Oel ist grünlichgelb bis gelblichbraun und besitzt einen angenehm aromatischen Geruch, der etwas an Rosenöl erinnert, aber bei weitem nicht so stark ist. Der Geschmack ist scharf, dabei angenehm citronenähnlich. Nach Gladstone besitzt das Geraniumöl D = 0,884, während er das Oel schwach linksdrehend fand. Die ausführlichste Untersuchung des Oels rührt von O. Jacobsen her (Liebigs Annalen 157, 1871, S. 232). Derselbe fand eine Sorte des Oels von grünlichgelber Farbe, angenehm rosenartigem Geruche und schwachsaurer Reaktion mit D = 0,887 bei 20°. Bei — 15° schied das Oel noch nichts Festes aus; bei 210 bis 240° destillierte es zum größten Teile ab, während auch bei 250° noch ein kleiner brauner dickflüssiger Rückstand blieb, welcher bei stärkerem Erhitzen sauer reagierende stechende Dämpfe lieferte. Eine andere Sorte des Geraniumsöls war dickflüssiger, von stark saurer Reaktion, mit D = 0,91 bei 20° und hinterließ selbst bei 270° noch einen bedeutenden Rückstand. Es ergab sich, daß das erste Oel mit 8 Prozent Alkohol, das zweite mit 20 Prozent fettem Nußöl verfälscht war; außerdem fanden sich in beiden Oelen Spuren von Kupfer, welche jedenfalls zur Grünfärbung beitrugen. Von F. W. Semmler wird D = 0,8868 bis 0,8871 bei 16° C. für reines, jedoch nicht mehr ganz frisches Oel angegeben. Das Oel reagierte schwach sauer und war schwach linksdrehend; zum Erstarren war es nicht zu bringen. Die Hauptmasse geht unter 17 mm Druck bei 120,5 bis 122,5° über.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Ueber die Zusammensetzung des Lemongrasöles ist nichts näheres bekannt. Nach Gladstone (Jahresb. für Chemie 1863, S. 545) besteht es fast ganz aus einem sauerstoffhaltigen Körper. Nach Williams absorbiert es 2,01 bis 0,25

Prozent Aetzkali und 223,24 bis 271,52 Prozent Jod. — Die Zusammensetzung des indischen Geraniumöles ist genauer untersucht. Nach Stenhouse (Liebigs Annalen 50, 1844, S. 156) besteht das Oel aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 160°) mit geringeren Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers, welcher harzige Beschaffenheit besitzt und wahrscheinlich durch Oxydation aus dem Oele sich bildet. Ueberhaupt soll das Oel große Neigung zur Oxydation besitzen. Zu anderen Resultaten gelangte O. Jacobsen (l. c.). Aus dem bei 210 bis 240° übergehenden Hauptanteile des Geraniumöles ließen sich mit Leichtigkeit eine Fraktion erhalten, welche den Siedepunkt 232 bis 233° besaß und die Hauptmasse ausmachte. Dieselbe bestand aus Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Das Geraniol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, bei —15° noch flüssig und optisch inaktiv. Die Dichte betrug 0,8851 bei 15° und 0,8831 bei 21°. An der Luft trat sehr langsam Verharzung ein, wobei sich eine braune dickflüssige Masse bildete. Bei Oxydation mit schmelzendem ätzenden Alkali oder mit übermangansaurem Kalium entsteht Baldriansäure, während Chromsäure das Geraniol zu Essigsäure, Bernsteinsäure und wenig Baldriansäure verwandelt. Salpetersäure wirkt beim Erhitzen sehr energisch ein. $P_2O_5$ entzieht dem Geraniol Wasser, wobei der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Geranien entsteht (vergl. auch A. Oppenheim und S. Pfaff, Berl. Ber. 7, 1874, S. 624). Nach alledem scheint das Geraniol ein Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ zu sein, wofür auch die Bildung eines Chlorides $C_{10}H_{17}Cl$ (flüssig; $D = 1{,}02$ bei 20°; kampherartiger Geruch) spricht. Die Säure, welche in dem Oele des Handels sich fand, erwies sich als Baldriansäure. Nach F. W. Semmler (Berl. Ber. 23, 1890, S. 1098, 2965) geht bei Destillation des Oeles von A. Schoenanthus L. unter 17 mm Druck bis 120,5° ein unangenehm riechendes, sauer reagierendes Destillat über, worauf zwischen 120,5 bis 122,5° 92 Prozent von Rohöl abdestillieren. Im Rückstand bleibt ein dunkelbraunes Oel. Die Hauptfraktion ist farblos und riecht noch angenehmer als das Oel; ihre Dichte ist 0,89 bei 15°; ihre Zusammensetzung ist die des Geraniols $C_{10}H_{18}O$. Aus dem Molekularbrechungsvermögen desselben schließt Semmler, daß das Geraniol zwei Aethylenbindungen enthält, somit keine aromatische Verbindung ist, sondern zu den doppelt ungesättigten Alkoholen der Fettreihe $C_nH_{2n-2}O$ gehört. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert 1 Molekül Geraniol fast quantitativ 1 Molekül Isovaleriansäure. Mit $K_2G_2O_7 + H_2SO_4$ entsteht ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. Durch $P_2O_5$ tritt Wasserentziehung ein und ein Terpen, wie ein Polyterpen destillieren ab; es hat also Ringschließung stattgefunden. Wahrscheinlich ist das Geraniol ein primärer Alkohol von der Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > CH - CH_2 - CH = CH - C(CH_3) = CH - CH_2OH.$$

Somit besteht das indische Geraniumöl fast ausschließlich aus Geraniol; ferner sind Spuren von Baldriansäure darin gefunden worden.

Verfälschungen, Verwendung. Das Lemongrasöl wird mit Ricinusöl, wie mit Terpentinöl, das indische Geraniumöl meist mit letzterem, doch auch mit Alkohol und mit fetten Oelen verfälscht. Verwendet werden beide Oele zu Parfümeriezwecken (namentlich bei Herstellung von Toiletteseifen) und als Heilmittel (siehe oben); nicht minder häufig aber zum Verfälschen andrer ätherischer Oele. Es ist besonders das indische Geraniumöl zu nennen, weil dasselbe zur Verfälschung des Rosenöls dient. Man bereitet zu diesem Zwecke das Oel noch besonders vor, indem man es mit Wasser schüttelt, dem etwas Citronensaft zugesetzt ist (— hierdurch soll ein Kupfergehalt des Oels beseitigt werden – ) und alsdann in flachen Schalen 2 bis 3 Wochen lang der Sonne aussetzt; hierdurch wird das Oel einerseits blaßgelb, andrerseits verliert es seinen scharfen Geruch und riecht nunmehr sehr rosenähnlich.

Vetiveröl, auch Vetveröl, Kuskusöl u. s. w. genannt, wird aus dem Wurzelstocke von Andropogon muricatus Retz., gewonnen, welcher auch den Namen Kuskus oder Iwarankusawurzel führt. Letzterer Name

käme eigentlich der Wurzel einer Varietät von A. Schoenanthus zu. Man zerkleinert die Vetiverwurzel, feuchtet mit Wasser an und läßt 24 Stunden liegen, worauf man mit Dampf von ungefähr 120° abdestilliert. Die Ausbeute ist sehr gering, nämlich ungefähr 0,2 bis 0,8 Prozent. Uebrigens wird auch die Vetiverwurzel selbst zum Einlegen in die Wäsche und gepulvert als Riechpulver verwendet, während die ganze Vetiverpflanze in Kalkutta und Umgebung zu Decken, Matten und Schirmen verarbeitet wird, welche nach dem Anfeuchten einen angenehmen Geruch verbreiten.

Physikalische Eigenschaften. Das Vetiveröl (Oleum Anatheri muricati) ist dickflüssig, von intensiv angenehmem, an Veilchenwurzel gemahnendem Geruche und bitterlich aromatischem Geschmacke; es besitzt strohgelbe, grüne oder rotbraune Farbe und löst sich leicht in Weingeist und Aether. Das spezifische Gewicht des Oels beträgt nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie 1872, S. 813) 1,007 bei 19,5°, während nach Mierzinski (Riechstoffe) nur anfangs das Oel schwerer als Wasser ist, während sich bei der Destillation nur noch Anteile von schwerem Oele ausscheiden; aus diesem Grunde sollen die Vorlagen bei der Destillation kaskadenartig untereinander gestellt werden.

Chemische Eigenschaften. Was zunächst die Zusammensetzung des Vetiveröls anlangt, so ist darüber noch nichts bekannt. Von chemischen Reaktionen sind die folgenden zu nennen. Beim Kochen mit Kalilauge färbt es sich rotbraun, während konzentrierte Schwefelsäure aus Vetiveröl unter Schwärzung derselben ein grünes Harz ausscheidet, welches leicht in Aether, aber nicht in Alkohol löslich ist. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte nur grün, während es in der Wärme völlige Zersetzung unter Hinterlassung eines gelbbraunen, alkohollöslichen Harzes herbeiführt.

Verfälschungen, Verwendung. Das Oel ist gewöhnlich mit Terpentinöl verfälscht. Umgekehrt wird es selbst zum Verfälschen des Geraniumöls benutzt. In der Parfümerie dient das Oel gewöhnlich dazu, andere Gerüche beständiger zu machen. Auch stellt man durch Lösen in Alkohol einen Vetiverextrakt her, der zu mehreren bekannten wohlriechenden Mischungen benutzt wird (z. B. Maréchale, Bouquet du Roi). Die Vetivertinktur oder -Essenz wird gewöhnlich durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist bereitet.

Anmerkung. Die ostindischen Grasöle sind offenbar bezüglich ihrer Abstammung noch nicht ganz sicher zu klassifizieren; bei Mehrheit ziemlich nahe dürfte die folgende Zusammenstellung kommen:

I. Andropogon Nardus L. liefert Citronellaöl. Synonima: Citronengrasöl, Nardenöl, zum Teil indisches Melissenöl.

II. Andropogon Schoenanthus L. in zwei Varietäten:

1. Lemongras, liefert das Lemongrasöl. Synonima: indisches Verbenaöl, zum Teil indisches Melissenöl.
2. Gingergras, liefert als besseres Destillat das ostindische Geraniumöl (Synonima: indisches Palmarosaöl, Rusaöl, Ingwergrasöl, Namaröl, Idrisöl) und als schlechteres Destillat das Gingergrasöl.

III. Andropogon muricatus Retz. Die Wurzel liefert das Vetiveröl. Synonima: Kuskusöl, Iwarankusawurzelöl.

## 20. Das Galgantöl.

Oleum Galangae. Essence de Galange. Galangal oil.

Dieses Oel stammt aus der Wurzel einer Zingiberacee, gewöhnlich von Alpinia officinarum Hance, die in China heimisch ist, seltener von der auf den Sundainseln wachsenden Alpinia Galanga Willd. Man erhält das Oel, indem man die grob gepulverten Wurzeln mit Wasser anfeuchtet und nach mehreren Stunden mit Dampf abdestilliert. Das Oel ist nach Maier gelblichweiß, von aromatischem, kampherartigem Geschmack und kajeputartigem, gar nicht an Galgant erinnerndem Geruche, während Vogel die Farbe gelblich bräunlich, den Geruch kajeputähnlich und den Geschmack brennend anisartig findet, und endlich Mierzinski das Oel hellgrünlich gelb nennt und ihm ausgeprägten Geruch nach Galgant und eben solchen, aber scharfen Geschmack nachsagt. Das Oel ist sehr dünnflüssig, wenig flüchtig, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und von D = 0,85. An der Luft verdickt es sich und verliert dabei an Geruch. Nach Schimmel & Komp. (Bericht April 1890) besitzt das Oel D = 0,921 bei 15°, siedet bei 170 bis 275° und enthält beträchtliche Mengen Cineol, welches auch den kampherartigen Geruch des Oeles bedingt. Der Ertrag der Wurzel an Oel macht 0,75 bis 1 Prozent aus; die Verwendung ist eine medizinische. Das Oel wird seines hohen Preises wegen oft mit Terpentinöl, Kopaivabalsamöl und Citronenöl verfälscht (Mierzinski).

## 21. Das Ingweröl.

Oleum Zingiberis. Essence de Gingembre. Ginger oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Wurzelstock von Zingiber officinale Roscoe ist das Rohmaterial für das Ingweröl. Derselbe kommt entweder ungeschält (schwarzer oder Barbadosingwer) oder geschält (weißer oder Jamaikaingwer) in den Handel. Er wird medizinisch, zu Likören, als Gewürz, zur Gewinnung des Oels (von dem er 2 bis 2,6 Prozent enthält) verwendet. Geringeren Wert hat das Rhizom von Z. Cassumunar Rosc.; eine Ingwerart (Z. Mioga Rosc.) läßt sich in der Umgegend von Paris gut anbauen (Engler-Prantl). Nach Schimmel & Komp. hat sich in China eine Kompanie gebildet, welche durch besondere Maschinen den Wurzelstock der Ingwerpflanze trocknet und zum Export fertig macht. Der frischen Wurzel werden angeblich 90 Prozent Wasser und Stärke entzogen; die verbleibenden 10 Prozent bilden den wertvollen aromatischen Bestandteil des Ingwers. Die Wurzel geht bei dieser Behandlung in Pulver über, dessen Aroma weit feiner ist als das andrer Ingwersorten (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 546). — Die Gewinnung des Oels geschieht, indem man grob gestoßenen, vorher angefeuchteten Ingwer einer Destillation mit Wasserdampf unterwirft; die Destillation soll nach Mierzinski wenigstens 28 Stunden lang unterhalten werden.

Physikalische Eigenschaften. Das Ingweröl ist blaßgelb bis gelb, besitzt starken Geruch nach Ingwer und erst milden aromatischen, dann etwas brennend bitterlichen Geschmack. Die Dichte des Oels beträgt 0,893; der Siedepunkt liegt bei 246°. Das Ingweröl des Handels hat aber bedeutende Unterschiede im spezifischen Gewichte, wie im Drehungsvermögen aufzuweisen.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Papousek (Journ. Pharm. Chim. [3] 23, 1853, p. 465) entspricht das Ingweröl in seiner Zusammensetzung der Formel $8C_{10}H_{16} + 5H_2O$, bestände

also aus einem Terpenhydrat oder Gemischen verschiedener solcher Hydrate. Durch wiederholte Destillation des Oeles mit Phosphorsäureanhydrid entstand daraus ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Leitet man Chlorwasserstoffgas in Ingweröl, so färbt sich dasselbe braun und besteht jetzt aus einem flüssigen Chlorhydrat von der Formel $3(C_{10}H_{16}, HCl) + C_{10}H_{16}$. — Nach neueren Untersuchungen von J. C. Thresh dagegen (1881) macht die Hauptmasse des Ingweröles ein Sesquiterpen oder ein Gemisch von Sesquiterpenen aus, welches bei 245 bis 270° siedet; außerdem besteht das Ingweröl zu etwa $^1/_6$ aus einem gegen 160° siedenden, rechtsdrehenden Terpen $C_{10}H_{16}$ und Oxydationsprodukten derselben, sowie aus Cymen und bei alten Oelen Spuren von Essig- und Ameisensäure. Das Sesquiterpen gibt mit HCl in Aether unlösliche ölige Tropfen, aber keine Krystalle. Der Geruch des Ingweröles wird jedenfalls durch die Oxydationsprodukte des Terpens bedingt (Husemann). — Von Reaktionen des Oeles sind die folgenden zu erwähnen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Oel bei geringer Erwärmung rotbraun und löst sich alsdann in kaltem Weingeist mit trüber schokoladenbrauner, in heißem Weingeist mit himbeerroter Farbe, wobei einige ölige Tropfen an die Oberfläche kommen. Mit Salpetersäure färbt sich das Oel erst rot, dann violett, worauf es verharzt. Mit rauchender Salpetersäure explodiert es.

Verfälschungen, Verwendung. Verfälscht wird Ingweröl hauptsächlich mit Terpentinöl und Alkohol. Verwendung findet es zur Darstellung von Likör; doch zieht man da neuerdings mehr den alkoholischen Auszug der Wurzel vor, da dieser gleichzeitig den Bitterstoff enthält. Die Ausfuhr des Ingwers aus Ost- und Westindien war außerordentlich gestiegen, so wurden 1881 exportiert 2260500 kg und 1885 bereits 3978900 kg. Der Bedarf hat aber neuerdings beträchtlich abgenommen (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 12, 1888, S. 1380). Nach Stohmann ist Ingweröl der Hauptbestandteil des in Amerika beliebten pain-expeller, eines schmerzstillenden Mittels.

## 22. Das Kardamomenöl.

Oleum Cardamomi seminis. Essence de cardamome. Oil of cardamome.

Vorkommen, Gewinnung. Das Oel wird aus den Kardamomen, den Früchten von Elettaria Cardamomum White et Maton, gewonnen. Die Kardamomenpflanze wächst wild in feuchten Bergwäldern im südlichen Teile der Westküste Vorderindiens. Die Bewohner sammeln die Früchte, sorgen aber auch für Vermehrung der Pflanze, indem sie vor Beginn der Regenzeit den Wald in der Umgebung der Pflanzen lichten. Drei Jahre später beginnt der Ertrag und dauert 6 bis 7 Jahre an. Zur Vermehrung dienen Wurzelstücke. Der größte Teil dieser Kardamomen geht über Bombay nach London; man nennt sie Malabar-Kardamomen. Eine Varietät bilden die Ceylon-Kardamomen, welche von Elettaria major Sw. stammen. Diese Pflanze wächst in den Bergwäldern des südlichen und mittleren Ceylon und ist von geringerer Bedeutung, schon ihres niedrigeren Oelgehalts wegen (Ceylon-Kardamomen 3,5 Prozent ätherisches Oel; Malabar-Kardamomen bis 5 Prozent) (Engler-Prantl). Nach dem Berichte von Gehe & Komp. werden jedoch von Ceylon außer den langschotigen eigentlichen Ceylon-Kardamomen vielfach solche mit kurzer runder Schote, welche an Malabar-Kardamomen erinnern, in den Handel gebracht (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 481). — Die Kardamomen werden behufs ihrer Gewinnung zerkleinert und am besten mit direktem Dampf destilliert, da hierbei die Ausbeute an Oel größer ausfällt, als bei Destillation mit Wasser. Ertrag an Oel 4 bis 6 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das Oel ist blaßgelb, von starkem Geruch und Geschmack nach Kardamomen, ersterer etwas kampferartig, letzterer brennend. In Alkohol, Aether, Eisessig und Kalilauge löst es sich leicht auf. Die Dichte beträgt nach Zeller 0,92 bis 0,94, während Maier 0,945 anführt. Oel aus Ceylon-Kardamomen ist nach E. Weber etwas dicklich, von gelblicher Farbe und nicht ganz klar; es siedet bei 170 bis 220°.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Dumas und Peligot scheiden sich aus dem Kardamomenöl farblose prismatische Kristalle eines Kamphers von der Formel $C_{10}H_{16}, 3H_2O$ aus. Ferner soll ein Terpen darin enthalten sein. Die Ausscheidung von Kampher hat auch Flückiger beobachtet. Nach E. Weber (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 89) liefert das Oel bei der fraktionierten Destillation zunächst einen Vorlauf, welcher Essigsäure und Ameisensäure enthält. Bei 170 bis 178° geht dann ein Terpen $C_{10}H_{16}$ über, welches wahrscheinlich Dipenten ist; dasselbe wurde weiter auch in den Fraktionen 178 bis 182°, 182 bis 190° und 205 bis 220° aufgefunden. Aus den beiden letztgenannten Fraktionen erhielt Weber ferner Terpinennitrit, so daß also die Gegenwart von Terpinen $C_{10}H_{16}$ im Kardamomenöl konstatiert ist. Der Hauptbestandteil der überhaupt größten Fraktion, von 205 bis 220°, also der Hauptbestandteil des Oeles überhaupt war sauerstoffhaltig und ist wahrscheinlich mit dem Terpineol $C_{10}H_{18}O$ identisch. Aus dem bei 280° verbleibenden Rückstande, der ziemlich unbedeutend war, schied sich beim Erkalten ein nicht näher untersuchter Körper in silberweißen leichten Blättchen vom Schmelzpunkt 60 bis 61° aus. Somit besteht das Kardamomenöl aus vorzugsweise Terpineol, ferner aus Dipenten und Terpinen, endlich aus geringen Mengen von Essig- und Ameisensäure und einem unbekannten krystallisierenden Körper. — Von chemischen Reaktionen ist zu erwähnen die ziemlich energische Einwirkung von Jod; die unter Umständen bis zur Entzündung gehende Oxydationswirkung der Salpetersäure, als deren Resultat ein gelbes Harz zurückbleibt; und endlich die Dunkelrotbraunfärbung mit Erhitzung durch Schwefelsäure. Chlorwasserstoff verändert das Oel nicht; dagegen gibt es die Terpinennitrositreaktion.

Verfälschungen, Verwendung. Verfälscht wird das Oel nach Mierzinski mit Alkohol wie mit Pomeranzenöl. Verwendung findet es in der Likörfabrikation und Kuchenbäckerei.

## 23. Das Paradieskörneröl

wird aus dem Samen von Amomum Melegueta Rosc. gewonnen, den sog. Paradieskörnern, die aus dem westlichen Afrika stammen (von der Pfeffer- oder Meleguetaküste von Sierra Leona bis zum Congo). Nach Husemann ist das Oel gelblich, von angenehmem Geruche, scharf aromatischem Geschmacke und der Dichte 0,825. Es löst sich in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, ist linksdrehend und siedet bei 235 bis 258°. Seine Zusammensetzung soll der Formel $C_{20}H_{32}O$ entsprechen. — Nach Engler-Prantl werden überhaupt die Samen mehrerer Arten von Amomum wie die Kardamomen verwendet, nur daß sie nicht auf den europäischen Markt kommen; so die Siam-Kardamomen, von Amomum Cardamomum L. und die Bastard-Kardamomen von A. xanthioides Wall., aus Siam und Tenasserim; ferner die Bengalischen oder Nepal-Kardamomen von A. subulatum Roxb., aus Sikkim und Nepal, und die Java-Kardamomen von A. maximum Roxb., auf Java.

## 24. Das Kurkumaöl

stammt aus der Wurzel der Kurkumapflanze (Curcuma longa L., Gelbwurzel, Turmeris, Gurgemei), welche aus Südasien stammt und in China, Indien und den südasiatischen Inseln angebaut wird. Sie kommt namentlich ihres gelben Farbstoffes wegen in den Handel; doch enthält die Wurzel auch ein ätherisches Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden kann. Dasselbe

ist dünnflüssig, von citronengelber Farbe, durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke und leichter als Wasser. In den Handel kam es 1886 durch die Firma Schimmel & Komp. in Leipzig (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1324). Nach Bolleg und Suida destilliert die Hauptmasse des Oeles bei 220 bis 250°, während über 250° Sieden und alsbald Zersetzung eintritt. Die Hauptfraktion, das Kurkumol, riecht wenig nach Kurkuma, aber stark gewürzhaft, besitzt die Formel $C_{10}H_{14}O$ und wäre also mit Karvol und Thymol isomer (Journ. f. prakt. Chemie 103, 1868, S. 474). Nach Flückiger unterscheidet es sich vom Karvol dadurch, daß es sich nicht mit Schwefelwasserstoff verbindet. Außerdem enthält das Kurkumaöl nach Phellandren $C_{10}H_{16}$ (Schimmel & Komp., Bericht Okt. 1890).

### 25. Das Zittweröl

wird aus den Knollen von Curcuma Zedoariae Rosc., (der sogen. Zittwerwurzel) erhalten. Die Pflanze wird in Indien angebaut. Das Oel ist blaßgelb, von Kamphergeruch und -Geschmack, trübe und dickflüssig, sowie schwerer als Wasser. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Bezüglich seiner Zusammensetzung ist nur bekannt, daß es aus einem Oele leichter als Wasser und einem solchen schwerer als Wasser besteht (Maier).

## Dritte Gruppe: Oele aus den Familien der Kupuliferen, Myrikaceen, Salikaceen, Urtikaceen, Piperaceen und Chenopodiaceen.

Die zweisamenlappigen Pflanzen liefern weitaus die größte Anzahl der ätherischen Oele, so daß der besseren Uebersicht wegen die Besprechung der Dikotyledonenöle in mehreren Abschnitten geschehen soll, die freilich ziemlich willkürlich gewählt sind. Man erinnere sich aber, daß die gewählte Einteilung eben nur den Stoff in nicht zu ungleiche Abteilungen zerlegen soll. Es folgt hier zunächst, entsprechend der gewählten botanischen Klassifizierung die Aufführung der folgenden ätherischen Oele:

II. Unterabteilung: Angiospermae, bedeckt samige Blütenpflanzen.

2. Klasse: Dicotyleae, zweisamenlappige Pflanzen.

1. Unterklasse: Choripetalae und Apetalae.

Familie der Cupuliferae, Becherträger. Hierher gehört Betula alba L., gemeine Birke, deren Rinde bei trockner Destillation den Birkenteer als Muttersubstanz des Birkenteeröls, bei Destillation mit Wasser das Birkenrindenöl liefert.

Familie der Myricaceae.
Myrica Gale L., die Blätter enthalten das Gagelöl.

Familie der Salicaceae, Weiden.
Populus nigra L., Schwarzpappel. Aus den Knospen oder Spitzen erhält man das Pappelknospenöl.

Familie der Urticaceae, Nesselgewächse.
Cannabis sativa L., Hanf. Die Pflanze liefert das ätherische Hanföl.
Humulus Lupulus L., Hopfen. Die weiblichen Blütenkätzchen geben das Hopfenöl.

Familie der Piperaceae, Pfeffergewächse.
Piper nigrum L., Pfefferstrauch. Die Beeren liefern das Pfefferöl.

Piper Betle L., Betelpfeffer. Aus den Blättern erhält man das Betelöl.

Piper angustifolium R. P. Die Blätter enthalten das Matiköl.

Piper Cubeba L. Die Früchte ergeben das Kubebenöl.

Familie der Chenopodiaceae, Gänsefußgewächse.

Chenopodium ambrosioïdes L., mexikanisches Traubenkraut. Die Pflanze enthält das Chenopodium- oder Traubenkrautöl.

Ein Teil der hierher gehörigen flüchtigen Oele besteht fast ausschließlich oder ganz aus Kohlenwasserstoffen; es sind dies das Birkenteeröl, das Pappelknospenöl, das Hanföl, das Pfefferöl und das Kubebenöl. Vorwiegend Kampherarten enthalten das Hopfenöl, das Betelöl des Handels und vielleicht das Gagelöl. Der wesentliche Bestandteil des Birkenrindenöls ist ein Ester. Besonders zu erwähnen ist, daß Hanföl, Betelöl und Kubebenöl von Terpenen vorwiegend Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten. Wie in ihrer chemischen Zusammensetzung, so sind die Oele auch in ihrer physikalischen Beschaffenheit sehr verschieden. Birkenrindenöl und gewöhnliches Betelöl sind schwerer als Wasser, alle anderen Oele leichter. Zu den eigentlichen wohlriechenden Oelen gehören nur das Birkenrinden- und das Pappelöl, während die übrigen Oele ihres Geschmacks oder ihrer Heilwirkung wegen Verwendung finden. Nur Birken- und Kubebenöl, sowie das Hopfenöl werden häufiger benutzt.

## 26. Das Birkenöl.

Oleum Betulae. Essence de bouleau. Birch oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Rinde der gemeinen Birke (Betula alba L., Familie der Kupuliferen oder Becherträger) wird im südlichen Rußland einer Art trockner Destillation unterworfen, wobei man den Birkenteer gewinnt. Dieser Teer bleibt auch bei beträchtlicher Kälte noch flüssig und wird daher von den Russen zum Schmieren der Wagenachsen, ferner auch zur Dichtung der Dächer u. s. w. verwendet. Wird dieser Teer der Destillation unterworfen, so liefert er ein öliges, braunes, stark riechendes Destillat, welches sauer reagiert und leichter als Wasser ist. Bei der Fraktionierung des Destillats geht bei 100° ein Oel von gelber Farbe und ziemlich angenehmem, an den Geruch der Birke und des Terpentins gleichzeitig erinnerndem Geruche über. Dies ist das Birkenteeröl (Oleum Betulae), während über 100° verschiedene dunkler gefärbte brenzlig riechende Destillate erhalten werden (Maier). — Wird dagegen Birkenrinde (von Betula lenta), mitunter auch das Holz mit der Rinde zerkleinert, mit Wasser in eine Retorte gebracht und mit Dämpfen destilliert, so geht ein farbloses, süßlich aromatisch schmeckendes und angenehm riechendes Oel, das Birkenrindenöl über, welches im wesentlichen dem Wintergrünöl gleicht. Ja, nach Kennedy besteht sogar das Wintergrünöl des Handels zu 90 bis 60 Prozent aus Birkenrindenöl. Nach Procter ist in der Birkenrinde übrigens kein fertiges ätherisches Oel enthalten, sondern vielmehr ein geruchloser Körper, das Gaultherin, welches bei Gegenwart von Wasser durch ein gleichfalls in der Rinde vorhandenes Ferment unter Bildung des ätherischen Oels zersetzt wird. — Endlich enthalten die Blätter der Birke nach Großmann

0,36 Prozent eines farblosen Birkenblätteröls, welches balsamisch riecht, sich in 8 Teile Weingeist mit D = 0,85 auflöst und bei — 10° erstarrt (Husemann).

Birkenteeröl. Dasselbe besitzt gelbe Farbe und ziemlich angenehmem Geruch, sowohl nach Birke, wie nach Terpentin. Es besitzt stets saure Reaktion und enthält einen mit Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff neben dessen Oxydationsprodukten. Durch Destillation erst mit Kalilauge, dann mit Kalkwasser bekommt man das reine Oel, welches farblos ist, ähnlich der Birkenrinde riecht, D = 0,847 bei 20° besitzt und bei 156° siedet. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Bei — 17 bis — 18° trübt es sich und setzt eine weiße Substanz ab. In Luft absorbiert es Sauerstoff, entwickelt etwas Kohlensäure, färbt sich gelb und verharzt nach und nach vollständig. Die Zusammensetzung des reinen Oels entspricht der eines Terpens $C_{10}H_{16}$. Mit Chlorwasserstoff, von dem das Oel ungefähr die Hälfte seines Gewichts aufnimmt, färbt es sich schwarz, ohne daß ein festes Chlorhydrat sich abscheidet (Maier).

Birkenrindenöl, gewöhnlich kurz Birkenöl genannt. Das Birkenrindenöl ist farblos, von aromatischem Geruche und süßlich aromatischem Geschmacke, ähnlich denen des Wintergrünöls, und besitzt nach älteren Angaben D = 1,173 bis 1,178 und den Siedepunkt 229°. Pettigrew gibt die Dichte zu 1,0318 an; G. W. Kennedy (Chemik. Ztg. 7, 1883, S. 1400) dagegen wiederum zu 1,18. Nach H. Trimble und H. Schröter siedet Birkenöl bei 217° und besitzt D = 1,184 bei 15°. Beim Abkühlen erstarrt es. Power und Werbke haben D = 1,1819 — 1,1851 bei 15° und den Siedepunkt zu 217 bis 220 gefunden. Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545) besteht das Birkenrindenöl aus einem nach Juchten riechenden Oele von höherem, aber nicht konstantem Siedepunkte und aus einem bei 171° siedendem, dem Cymol nahe stehenden Kohlenwasserstoffe. Nach Cahours enthält das Birkenrindenöl dagegen ungefähr 90 Prozent Salicylsäuremethylester $C_6H_4(OH)COOCH_3 = C_8H_8O_3$ und 10 Porzent Gaultherylen $C_{10}H_{16}$, also ein Terpen (Liebigs Annalen 52, 1844, S. 331). Nach Pettigrew würde das Birkenrindenöl dagegen nur den ersten Körper und kein Terpen enthalten, was Kennedy insofern bestätigt, als er zugibt, daß bei mangelhaften Destillationsvorrichtungen das Terpen „ausgewaschen" werden könne. Trimble und Schröter (Chem. Centralbl. 61, 1. Bd., 1890, S. 396) verseiften das Birkenöl mit Kalilauge und schüttelten alsdann mit Petroleumäther aus. Es gingen 0,447 Prozent des Kohlenwasserstoffs Gaultherylen in Lösung; das Gaultherylen siedet bei 200° und besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$. Aus der alkalischen Lösung waren ferner Salicylsäure und Benzoësäure, sowie ein bei 67 bis 73° siedender Alkohol abzuscheiden. Genau dieselben Ergebnisse hatte die Untersuchung des Wintergrünöls, so daß dieses Oel und Birkenöl als identisch anzusehen sind. — F. B. Power endlich behauptet, das Birkenrindenöl enthalte kein Terpen, keine Benzoësäure und keinen Aethylalkohol, auch sei es optisch inaktiv (Chem. News. 62, 1890, p. 67, 75, 91). — An der Luft färbt sich das Birkenrindenöl rot, wird aber bei der Destillation wieder farblos. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und färbt Eisenoxydsalze (des Salicylsäuregehalts wegen) rot. Die Verwendung des Birkenrindenöls ist dieselbe, wie die des Wintergrünöls,

zu dessen Verfälschung — wenn man bei vollständiger Gleichheit beider Oele so sagen darf — es häufig verwendet wird.

## 27. Das Buchenteeröl.

Dieses Oel ist in neuerer Zeit bei Behandlung von Lungenkrankheiten in Aufnahme gekommen. Es wird durch fraktionierte Destillation des Buchenteers gewonnen (durch trockene Destillation von Fagus sylvatica L.). Die in der Regel angewendete Fraktion ist die bei 80 bis 250° mit D = 0,98. Die Hauptmasse geht zwischen 150 bis 250° über und besteht zu 30 bis 50 Prozent aus Phenolen. Das schwere Oel mit D = 1,053 geht zwischen 220 und 300° über und enthält etwa 66 Prozent Phenole (Bericht von Schimmel & Komp., April 1890).

## 28. Das Gagelöl

stammt nach Rabenhorst aus den Blättern von Myrica Gale L., einer Myrikacee, welche auf Torfmooren in West- und Nordeuropa wächst. Die frischen Blätter liefern 0,65 Prozent eines bräunlichgelben, schon bei + 12° völlig erstarrenden ätherischen Oeles, welches angenehm balsamisch riecht und D = 0,876 bei 17° besitzt. Es löst sich erst in 40 Teilen Weingeist mit D = 0,875 und soll gegen 70 Prozent Stearopten enthalten (Husemann).

## 29. Das Pappelknospenöl.

Oleum Gemmae populi. Die Knospen der Schwarzpappel (Populus nigra L. Familie der Salikaceen oder Weidengewächse) tragen einen klebrig-harzigen Ueberzug, weshalb sie zur Bereitung einer offizinellen Salbe verwendet werden. Die Pappelknospen (Gemmae s. oculi populi) oder Spitzen enthalten aber auch ein ätherisches Oel, über welches zuerst J. Piccard berichtete (Berl. Ber. 6, 1873, S. 890. — 7, 1874, S. 1485) und welches nach ihm D = 0,9002, den Siedepunkt 260 bis 261° und die Zusammensetzung eines Diterpens $C_{20}H_{32}$ besitzt. Das Oel ist rechtsdrehend; der Ertrag macht 0,45 bis 0,54 Prozent aus. Dieses Oel ist neuerdings von der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig in den Handel gebracht worden (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 451). Nach dieser Firma ist der Ertrag ungefähr 0,5 Prozent; das Oel ist hellgelb und besitzt einen angenehmen, etwas an Kamillen erinnernden Geruch. Es siedet bei 255 bis 265° und scheint ein einheitlicher Körper zu sein. Es wird durch Destillation aus getrockneten Knospen oder Spitzen der Pappeln gewonnen. Das Oel wird sich verwenden lassen, wie man früher die Pappelknospen benutzte: zur Bereitung verschiedener Streichbalsame und Haarmixturen.

## 30. Das Hanföl.

Die kaum verblühte Hanfpflanze (Cannabis sativa L., Familie der Urtikaceen oder Nesselgewächse) liefert 0,3 Prozent eines blaßgelben ätherischen Oeles, welches D = 0,9289 und den Siedepunkt 256 bis 258° hat, linksdrehend ist und $[\alpha]_D = -10,81°$ besitzt. Nach Personne besteht das Oel aus flüssigem Kannaben $C_{18}H_{20}$ und festem Kannabenwasserstoff $C_{18}H_{22}$, wogegen L. Volente als einzigen Bestandteil des Oeles Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ anführt (Husemann).

## 31. Das Hopfenöl.

Oleum humuli lupuli. Essence de Houblon. Hop oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Hopfen (Humulus Lupulus L., Familie der Nesselgewächse) kommt im Gebüsch wildwachsend vor. Die weiblichen Pflanzen werden wegen der Fruchtzapfen angebaut; die weiblichen unbefruchteten Blütenkätzchen bilden den Hopfen der Bierbrauer. Sie ent-

halten unter den dachziegelförmigen Blättchen oder Schuppen goldgelbe Drüsen, mit einem harzigen gewürzhaft bitteren Stoffe angefüllt. Diese Drüsen oder Körner lassen sich durch Abklopfen oder Absieben von den Blüten trennen und kommen als Hopfenmehl (Glandulae Lupuli) in den Handel; ihr wesentlicher Bestandteil ist aber jener Bitterstoff, das Lupulin, mit welchem Namen auch das ganze Hopfenmehl bezeichnet wird. Doch enthalten sie auch ein ätherisches Oel, das Hopfenöl und zwar liefert Lupulin bei Destillation mit Wasser 2 Prozent, Hopfen bei gleicher Behandlung 0,5 bis 0,8 Prozent des Oels (Husemann). Nach Stohmann enthalten auch die Blütenblätter ätherisches Oel.

Zur Gewinnung des ätherischen Hopfenöles empfiehlt Th. A. Breithaupt einen besonderen Apparat (D. R. P. 29591, v. 14. V. 1884. — 36885 v. 4. III. 1886. Vergleiche **Fig. 78, Taf. VII**), dessen Grundlage in dem Erhitzen der Drüsen bis zum Platzen und dem hierauf erfolgenden Verdrängen des ätherischen Oeles durch Luft bildet. Ein solches Verfahren ist natürlich nur verwendbar für Oele, welche verhältnismäßig schwierig der Oxydation unterliegen. Zunächst sind alle Hähne des Apparates geschlossen. In den Drahtkorb A bringt man den Hopfen und setzt den Korb auf den Siebboden M auf, worauf man den Deckel Q luftdicht aufsetzt. Jetzt werden die Dampfhähne L und H geöffnet. H bleibt nur ungefähr 5 bis 10 Minuten auf, so daß über A ein Ueberdruck entsteht; der Mantel des Gefäßes B wird dagegen von L aus während der ganzen Arbeit fortgesetzt geheizt. Der entweichende Dampf aus dem Mantel kann zur Erwärmung der Hopfentrockenkammer benutzt werden. Nunmehr setzt man die Luftpumpe G in Gang und läßt nach Oeffnen des Hahnes J mit Hilfe des Rohres P den Mantel F des Kühlers E evakuieren. Jetzt schließt man J und öffnet D. Wasserdampf und Dampf der ätherischen Oele werden von A in den Kühler E gesaugt, hier verdichtet und schließlich in F angesammelt. Man öffnet N und läßt das Oel nach O ab, worauf N wieder geschlossen wird. Jetzt wird Hahn K am Deckel Q und Hahn J an F geöffnet; die Luftpumpe gelangt in Thätigkeit und saugt in F zurückgebliebene Dämpfe an, treibt sie durch RK nach Q und von hier durch AMC nach dem Kühler E wieder nach F. Was die Luft noch an Dämpfen enthält, verdichtet sich in E; was der Hopfen noch an Oel enthielt, wird bei der in A herrschenden Temperatur von der Luft verdrängt. Die ganze Dauer der Arbeit soll bloß $^1/_2$ Stunde betragen.

Physikalische Eigenschaften. Das Hopfenöl aus frischem Hopfen ist grün, das aus Hopfenmehl hellbräunlich gefärbt; durch Rektifikation mit Wasser wird das Oel farblos. Es besitzt einen starken durchdringenden Geruch nach Hopfen und einen brennenden, schwach bitteren Geschmack, welcher etwas an Thymian und Origanum erinnert. Die Dichte ist 0,908 bei 16° C., der Siedepunkt liegt zwischen 125 und 300°. Auch bei —17° bleibt das Oel flüssig. Es ist linksdrehend, im Wasser unlöslich, aber demselben Geruch und Geschmack erteilend; in Weingeist leicht löslich. An der Luft wird das Oel rot.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach R. v. Wagner (Journ. f. prakt. Chemie 58, 1853, S. 351) beginnt rektifiziertes Hopfenöl schon unter 100° abzudunsten. Zwischen 125 bis 175° destilliert ungefähr $^1/_8$ des Oeles ab; das Destillat ist farblos und klar, riecht schwach nach Hopfen, stärker nach Rosmarin, und enthält wahrscheinlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 175 bis 180° siedet und mit HCl kein festes Chlorhydrat liefert. Bei 175 bis 225° geht weiter ungefähr die Hälfte des Oeles über; das Destillat ist wasserhell und riecht wie rohes Hopfenöl. Man kann aus ihr durch Fraktionierung einen bei 210° siedenden Anteil isolieren, welcher sehr leicht oxydabel ist und die Zusammensetzung eines Kamphers $C_{10}H_{18}O$ besitzt (Zusammensetzung 78,19 Prozent C; 12 Prozent H; 9,81 Prozent O; womit die Formel $C_{10}H_{20}O$ oder noch besser $C_{21}H_{39}O_2$ stimmen würde). Bei 225 bis 235° endlich erhielt man ein gelblich gefärbtes Destillat mit nur 73,8 Prozent Kohlenstoff, welches also noch sauer-

stoffhaltiger ist, als der vorher übergegangene Anteil. Der Destillationsrückstand machte $^1/_6$ des Oeles aus und war bräunlich und terpentinartig.

Nach Personne soll das Oel dagegen aus Terpen $C_{10}H_{16}$ und Valerol $C_{12}H_{10}O$ bestehen, weil er bei der Oxydation des Oeles mit Salpetersäure daraus Valeriansäure erhielt (Husemann). Kühnemann endlich (Berl. Ber. 10, 1877, S. 2231) glaubt, mehrere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Körper in dem Hopfenöle annehmen zu müssen, deren Menge nach Alter und Güte des Hopfens wechselt, und behauptet ferner, das Oel aus geschwefeltem Hopfen liefere mit Säuren Schwefelwasserstoff. Nach Stohmann reagiert das Oel selbst neutral, das Wasser von der Destillation dagegen wegen eines Gehaltes an Valeriansäure sauer. Von Reaktionen des Oeles sind die folgenden zu erwähnen. Jod färbt das Oel in der Kälte nur braun, während es in der Wärme sehr energisch einwirkt und das Oel verharzt. Aehnlich wirkt Brom. Kalium wirkt nur in der Wärme auf das Oel ein, wobei letzteres sich braun färbt und verdickt. Ebenso färbt alkoholische Kalilauge das Oel braun; bei der Destillation geht dann außer Alkohol ein rosmarinähnlich riechendes Oel über, wobei zuletzt heftige Gasentwickelung eintritt und kohlensaures sowie fettsaures (kapryl und pelargonsaures?) Kalium zurückbleiben (Maier). Salpetersäure wirkt erst in der Wärme, Schwefelsäure schon in der Kälte ein, wobei sich im ersten Falle ein Harz bildet, im zweiten Dunkelfärbung des Oels und Ausscheidung eines schwarzen Körpers bemerkbar werden.

Verfälschungen, Anwendung. Als Verfälschungen wendet man Terpentin- und Kopaivabalsamöl an, welch letzteres schwer zu erkennen ist. Das Hopfenöl wird zur Zeit ziemlich viel in Bierbrauereien verwendet; man setzt es im aufgelösten Zustande dem fertigen Biere zu. Dabei wird das Oel aus bestem ungeschwefeltem Hopfen dem aus Hopfenmehl erzeugten vorgezogen, weil ersteres leichter flüchtig und duftiger ist. 100 kg ungeschwefelter Ia. bayrischer Hopfen geben 600 g reines Hopfenöl (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419, 1323. — 11, 1887, S. 450). 750 g Hopfenöl ersetzen das Aroma von 100 kg Hopfen. Der Zweck der Verwendung in der Bierbrauerei ist, dem Biere Aroma und Haltbarkeit zu verleihen; es wirkt das Hopfenöl hemmend auf Gärungsvorgänge ein (Askinson).

## 32. Das Pfefferöl.

(Oleum Piperis. Essence de poivre. Pepper oil.) Die unreif abgepflückten und getrockneten Beeren des in Ostindien und sonstigen tropischen Ländern angebauten Pfefferstrauchs (Piper nigrum L.) kommen als schwarzer oder gemeiner Pfeffer in den Handel, während der reife geschälte Samen den weißen Pfeffer bildet. Der Pfeffer enthält ein ätherisches Oel, welches man aus ihm durch Destillation mit Wasser erhält. Die Ausbeute soll gleichgroß sein, gleichgültig, ob man zerkleinerten oder nicht zerkleinerten Pfeffer anwendet. Die Ausbeute beträgt: aus schwarzem Pfeffer 1,5 bis 3,2 Prozent, gewöhnlich 1,7 bis 1,9 Prozent; aus weißem Pfeffer 1,4 bis 1,6 Prozent nach älteren, 2 bis 2,3 Prozent nach neueren Angaben. Das Pfefferöl ist gelblich, dünnflüssig und von starkem stechendem, pfefferähnlichen Geruch und Geschmack. Mitunter ist die Farbe grünlich, was jedoch nach Eberhardt weder von Chlorophyll noch von Kupfersalzen herrührt. Das Oel ist bei $-20^0$ noch klar flüssig und besitzt $D = 0{,}864$ (Maier) oder 0,87352 bei $15^0$ (Eberhardt) oder 0,993 (Stohmann). Der Siedepunkt liegt bei 167 bis $180^0$. An der Luft färbt sich das Oel dunkler, ist aber durch Rektifikation mit Wasser wieder wasserhell zu erhalten. Mit Alkohol von der Dichte 0,83 mischt es sich nicht, wohl aber nach Zusatz von etwas Aether. Es ist schwach linksdrehend. Nach älteren Angaben besitzt das Oel die Zusammensetzung des Terpentinöles ($C_{10}H_{16}$). L. A. Eberhardt (Chemisches Centralblatt [3] 18, 1887, S. 1085) machte die folgenden Beobachtungen. Der unter $176^0$ übergehende Anteil des Oels lieferte bei Behandlung mit Salpetersäure und Methylalkohol ein krystallisiertes Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O = C_6H_8(OH)_2C_3H_7CH_3 + H_2O$, welches bei $104^0$ zu schmelzen beginnt und bei $114^0$ unter

Abscheidung des Hydratwassers flüssig ist. Aus der bei 176 bis 180° siedenden Fraktion war ein in weißen glänzenden Blättchen krystallisierendes Terpentetrabromid zu erhalten, welches bei 122 bis 123° schmolz. Durch Bildung des Nitrits war Phellandren $C_{10}H_{16}$ nachweisbar (Schimmel, Ber. Okt. 1890). Die Verwendung des Pfefferöles ist eine sehr beschränkte. — Das Destillat von Piper longum L. ist ein dickliches hellgrünes Oel, gleichzeitig nach Pfeffer und Ingwer riechend, von mildem Geschmack, mit D = 0,861 bei 15° und zwischen 250 bis 300° siedend. Ausbeute 1 Prozent (Schimmel & Komp., Bericht April 1890).

## 33. Das Betelöl.

Dieses Oel ist in den Blättern von Piper Betle L. (= Chavica Betle Miq.) enthalten, einer auf Java wachsenden Pflanze, welche dort Sirih heißt. Die Blätter werden in Ostindien mit etwas Kalk und Katechu gemischt gekaut und liefern ein Getränk, welches statt Thee oder Kaffee genossen wird. Der wirksame Bestandteil der Blätter ist ein ätherisches Oel, über welches erst neuerdings Mitteilungen gemacht worden sind, nämlich von J. F. Eykman (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1300, 1338, Berl. Ber. 22, 1889, S. 2736), von Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451) und von J. Bertram und E. Gildemeister (Journ. f. prakt. Chemie 39, 1889, S. 349). Die Angaben von Eykman beziehen sich auf das Oel aus frischen Blättern, alle übrigen auf Oel aus trocknen Blättern.

Betelöl aus frischen Blättern muß durch Destillation der Blätter mit gespannten Wasserdämpfen unter Kohobieren gewonnen werden, letzteres, weil das Oel in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Blätter kann man auf Java und in Ostindien nach der Zahl kaufen; 1000 Stück kosten etwa 50 Pfge. Der Ertrag ist nur gering. Das Oel ist klar, schwachgrünlich bis gelblich und von angenehmem kräftigem Geruch (pfefferminz- und citronenartig, mit kreosotartigem Nebengeruch) und stark brennendem Geschmack. An der Luft wird es allmählich goldgelb bis braun. Es ist schwach linksdrehend und besitzt D = 0,969 bei 15° oder 0,959 bei 27°. Starke Kalilauge färbt das Oel braun bis purpurrot und bringt ungefähr $^1/_3$ vom Volumen des Oeles in Lösung, aus welcher Schwefelsäure ein Phenol abscheidet. Dasselbe ist Para-Allylphenol $C_6H_4 \begin{matrix} -OH(1) \\ -C_3H_5(4) \end{matrix}$ und soll Chavikol genannt werden. Es siedet zwischen 236 bis 238° und besitzt D = 1,03 bei 15° oder 1,0236 bei 27° und ist eine klare farblose Flüssigkeit von angenehm kräftigem Betelgeruch, in Wasser ziemlich, und in 32prozentiger Kalilauge leicht löslich. Die gesättigte wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau, die alkoholische Lösung durch dasselbe Reagens kaum blau gefärbt. Das Chavikol ist noch bei —25° flüssig und wirkt auf Bakterien 5mal so schnell wie Karbolsäure und 2mal so stark wie Eugenol tödlich ein. Es wurden der Aethyl- und der Methyläther des Chavikols dargestellt; letzterer ($C_8H_9OCH_3$) gab bei Oxydation mit übermangansaurem Kalium Anissäure, was die oben angeführte Strukturformel wahrscheinlich macht. Das Allyl besitzt voraussichtlich die gewöhnliche Bindung $-CH_2-CH=CH_2$. — Nachdem das Betelöl mit Kalilauge geschüttelt worden war, wurden die rückständigen $^2/_3$ Volumina des Oeles weiter untersucht und 3 Fraktionen daraus erhalten. Die erste ging bei 173 bis 190° über, war aber bezüglich seiner Zusammensetzung nicht sicher zu untersuchen. Wahrscheinlich sind mehrere Terpene, ferner Cymol, Cineol u. s. w. darin enthalten. Unter den Terpenen ist Pinen nicht enthalten. Die Unterfraktion von 173 bis 176° besteht (nach D. S. Kemp) aus Terpen und besitzt Citronengeruch, hat D = 0,848 bei 16°, ist schwach linksdrehend und hat stark ozonisierende Wirkung. Sie lieferte keine krystallinische Verbindungen mit Chlorwasserstoff oder mit Brom. Die zweite und beträchtlichere Fraktion ging bei 190 bis 250° über, besaß Pfefferminzgeruch und starkes Drehungsvermögen; doch ließ sich kein einheitlicher Körper daraus gewinnen. Kemp (Centralbl. 1890, 2, S. 62) fand in der Fraktion 254 bis 255° Betelphenol. Die dritte Fraktion endlich, welche bei 250 bis 265° siedet, enthält ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, welches den Siedepunkt 260° und die Dichte 0,917 bei 13° besitzt; wahrscheinlich ist es identisch

mit dem Kubeben aus Kubebenöl. Diese Fraktion wird von Brom in essigsaurer Lösung tief indigoblau gefärbt.

Danach bestände das Betelöl aus frischen Blättern aus Chavikol ($C_9H_{10}O$) zu $^1/_3$ dem Volumen nach, ferner aus Sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$) und endlich aus verschiedenen Terpenen ($C_{10}H_{16}$) und sauerstoffhaltigen Körpern (Cineol?), deren Natur nicht näher bekannt ist. Das Chavikol ist der wesentliche, die Eigenschaften des Oeles bedingende Bestandteil.

Betelöl aus trockenen Blättern wird namentlich von der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig hergestellt. Dasselbe ist eine schwachbraun bis tiefbraun gefärbte Flüssigkeit mit dem Geruche trockener Theeblätter und der Dichte 1,024 bei 15°. Durch starke Kalilauge wird es etwas dunkler gefärbt, wobei 70 bis 75 Prozent dem Volumen nach in Lösung gehen. Schwefelsäure scheidet aus der Lösung ein Phenol ab, welches ein isomeres Eugenol, Betelphenol genannt, von der Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_5 (1) \\ OH (3) \\ OCH_3 (4) \end{cases}$$

(Bertram und Gildemeister), also (nach Eykman) ein Orthomethoxylchavikol ist. Dasselbe bildet eine ölartige, farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr anhaftendem, nach Eykman dagegen schwachem, etwas zimmtartigem Geruche. Es siedet bei 254 bis 255° und hat $D = 1{,}067$ bei 15°. In Wasser ist es sehr wenig löslich; bei Behandlung mit einem Ueberschusse von 32prozentiger Kalilauge scheidet sich ein öliges Kaliumsalz ab. Die gesättigte wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht, die alkoholische Lösung dagegen tief blau gefärbt. — Der nach der Weglösung des Phenols verbleibende Rückstand von 25 bis 30 Vol. Prozent des Oeles liefert unter 200° nur einige Tropfen und zwischen 200 und 250° nur sehr wenig Destillat, während die Hauptmasse bei 250 bis 275° übergeht. Dieser Anteil enthält Kubeben $C_{15}H_{24}$, von angenehm teerartigem Geruche, welches ein bei 117 bis 118° schmelzendes krystallinisches Dichlorhydrat liefert.

Sonach bestände das Oel aus trockenen Blättern zu 70 bis 75 Prozent aus Orthomethoxylchavikol $C_9H_9O(OCH_3)$ und 25 bis 30 Prozent Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Es ist auffällig, daß die trockenen Blätter scheinbar nur noch höher siedende Bestandteile enthalten. Jedenfalls fehlt ihnen gerade das wesentliche Prinzip der frischen Blätter, das Chavikol. — Schimmel & Komp. (Bericht April 1890) sind der Ansicht, daß der Grund für die verschiedenen Untersuchungsresultate bei Oel aus frischen und trockenen Blättern wohl kaum bloß in dieser verschiedenen Beschaffenheit der Blätter, vielmehr etwa in klimatischen und Bodenverhältnissen zu suchen sei. Sie fanden in einem Oel aus frischen Blättern ihr „Betelphenol“ und ein zweites Phenol. Ersteres liefert eine Benzoylverbindung, die in Blättchen krystallisiert und bei 49 bis 50° schmilzt, letzteres eine solche, die bei 72 bis 73° schmelzende Nadeln liefert.

Eine bestimmte Verwendung scheint das Betelöl noch nicht gefunden zu haben; doch gibt die Firma Gehe & Komp. in Dresden an, das Oel habe sich bei entzündlichen Zuständen der Rachen- und Kehlkopfschleimhäute bewährt. Auch als Antiseptikum ist es benutzt worden. Der Import der Blätter von Samarang wird schwierig, weil sich das Oel sehr leicht oxydiert (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1117. — 11, 1887, S. 466).

## 34. Das Matikoöl.

(Oleum Matico). Die Blätter von Piper angustifolium Ruizet Pavon = Arthante elongata Miq. (südamerikanischer Baum) die sogenannten Matikoblätter, enthalten ein ätherisches Oel, welches durch Destillation mit Wasser erhalten wird, die Blätter werden zerschnitten, mehrere Stunden mit Wasser angefeuchtet in Ruhe belassen und hierauf mit Wasser destilliert; dabei müssen zwei Vorlagen in kaskadenartiger Anordnung angewendet werden, da sich das Oel langsam vom Wasser scheidet (Mierzinski). Der Ertrag ist durchschnittlich 2,7 Prozent. Das Oel ist gelbbraun, riecht eigentümlich wie die Pflanze und besitzt terpentin- und pfefferminzölartigen scharfen Geschmack. Die Dichte beträgt 0,953 bei 15°. In Weingeist und Aether ist Matikoöl leicht löslich; es ist schwach rechtsdrehend und destilliert größtenteils bei 200° über. In der Kälte scheidet es einen bei 103° schmelzenden Kampher aus. Nur der letztere ist genauer untersucht, und zwar durch K. Kügler (Berl. Ber. 16, 1883, S. 2841). Wird das Oel bis 200° erhitzt, so geht, wie schon erwähnt, die Hauptmasse über. Die Bestandteile des Destillates sind unbekannt.

Der Destillationsrückstand scheidet in der Kälte Krystalle eines Matikokamphers ab, welcher im unreinen Zustande bei 89 bis 103° schmilzt, durch die Reinigung aber von einem Harze befreit wird, welches er noch enthält, und alsdann den Schmelzpunkt 94° zeigt. Der Kampher krystallisiert hexagonal, schmeckt und riecht im rohen Zustande wie die Blätter, im reinen dagegen gar nicht, und ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther löslich. Auf Wasser zeigt er die gewöhnlichen kreisenden Bewegungen des Kamphers; von wässeriger Lauge wird er nicht angegriffen. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff oder konzentrierter Salzsäure nimmt er eine intensiv violette Farbe an, welche bald in Blau, dann in Grün umschlägt; krystallisiert man jetzt aus Aether um, so erhält man braune Krystalle mit grüner Fluoreszenz. Schwefelsäure färbt den Kampher nacheinander gelb, rot, violett; ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelb, violett, schön blau. Beim Erhitzen zersetzt sich der Kampher, wobei weiße Nadeln wegsublimieren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O$, so daß es sich hier vielleicht um eine Aethylverbindung des gewöhnlichen Kamphers, also um $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ handelt. — Das Oel wird mit Weingeist, wie mit Terpentinöl verfälscht; es fand beschränkte Verwendung als Arzneimittel.

## 35. Das Kubebenöl.

Oleum Cubebarum. Essence de cubèbe. Cubeb oil, Java pepper oil.

Abstammung, Gewinnung. Die auf stielartig verdünnter Basis sitzenden Früchte von Piper Cubeba L. (= Cubeba officinalis Miq.) bilden die Kubeben des Handels. Sie dienen im Vaterlande des Strauches (Java, Ostindien) als Gewürz, sind ein ziemlich viel gebrauchtes Arzneimittel und liefern bei der Destillation das ätherische Kubebenöl. Je nach der Güte der Kubeben ist der Ertrag an Oel ein sehr verschiedener. Die im Handel vorkommenden Sorten sollen vielfach ganz oder teilweise sogen. falsche Kubeben sein, wie zuerst W. Kirby, später auch E. D. Gravill behaupteten (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 567, 1074). Die falschen Kubeben sollen größer als die echten, und hellfarbiger sein, auch einen stärkeren glatteren Stiel besitzen und anders riechen. Unter dem Mikroskope sollen falsche Beeren 10 Zellenreihen im Endokarp und ungefähr 14 Holzbündel zeigen, während den echten nur 4 Zellenreihen und 11 bis 12 Holzbündel zukommen. Ferner soll ein weingeistiger Auszug von echten Kubeben (1 ccm) mit Schwefelsäure (10 ccm von D = 1,843) eine tief violette Färbung geben, welcher beim Vermischen mit Wasser (100 ccm) in ein opalisierendes tiefes Blau übergeht; der Auszug aus falschen Kubeben dagegen wird durch Schwefelsäure rötlichbraun und färbt alsdann Wasser opalisierend schmutziggelb. Auch die Wirkung falscher Kubeben soll eine sehr ungünstige sein und in Uebelkeit, Diarrhöe und Symptomen von innerer Entzündung bestehen. Diesen Angaben gegenüber hebt die Firma Gehe & Komp. in ihrem Handelsbericht hervor, daß die sogen. falschen Kubeben im allgemeinen wohl nur allzu reife Beeren sind (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 481. — 12, 1888, S. 548. — 13, 1889, S. 1241).

Die oben angeführte Schwefelsäurereaktion beruht auf dem Gehalte an Kubebin ($C_{10}H_{10}O_3$), welches in den inneren Schichten des Samens enthalten ist, und zwar im unreifen Samen reichlicher als im reifen. Auch enthalten reife Kubeben stets mehr Stärke, als unreife, daher der Auszug aus ersteren durch Jod stärker gebläut wird, als derjenige aus unreifen Beeren. Außerhalb Deutschlands (wo die Vorschriften der Pharmakopöa maßgebend sind) sieht man trotzdem gewöhnlich alle Kubeben für unecht an, welche nicht beim Zerreiben mit Schwefelsäure sofort eine purpurrote Färbung geben. Es lassen sich im allgemeinen 4 Typen von Kubeben unterscheiden: 1. Kleine, unscheinbare, stark zusammengeschrumpfte Beeren im

ersten Reifestadium, kaum 2 mm Durchmesser, graubraun bis grauschwarz. Der Stiel ist anderthalb mal so lang wie die Frucht; der Samen kaum wahrnehmbar oder doch zusammengeschrumpft. 2. Früchte von grauschwarzer Farbe, pharmazentisch die besten Kubeben. 4 bis 4,5 mm dick; dicht, aber nicht allzutief gerunzelt, Stiel 1 bis 1½ mal so lang wie die Frucht. Samen ausgebildet und rund, außen brau, innen graugelblich, an der Basis angeheftet, gegen den Rand hin hornartig; oder auch Samen zusammengeschrumpft von mehr schwärzlicher Farbe. 3. Reife Früchte, 5 mm oder mehr in Größe, Stiel 5 bis 7 mm lang, Farbe graubraun. Runzeln tief und weniger zahlreich. Samen ausgebildet, kugelig, hellbraun, im Inneren gelblichweiß, oft mehlig, selten hornartig. 4. Schadhafte Kubeben (5 bis 10 Prozent), gelblichbraun, leicht abreißbarer korkartiger Belag, Fruchtschale leicht zerreiblich; Samen unausgebildet, an der Basis in eine gestaltlose Masse übergegangen. 5. Falsche Kubeben, Samen rundum an die inneren Fruchtwände angewachsen, Gestalt rund und stiellos oder birnenförmig und gestielt. — Die Sorten 1, 2 und 4 färben Schwefelsäure sofort blutrot, 3 nur gelb bis gelbbraun und erst nach längerem Stehen rot. Die Jodreaktion gibt Sorte 1 am schwächsten.

Es ist unter solchen Umständen erklärlich, daß der Ertrag sehr verschieden ist, nämlich 7 bis 16 Prozent (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1307. — 12, 1888, S. 1345); auch ist erklärlich, warum viel schlechte Ware auf den Markt kommt: Der Bedarf ist beträchtlich gestiegen. Der Preis der Kubeben ging bis 1888 ungeheuer in die Höhe (1873 kostete 1 kg 55 Pfge., dagegen 1888 11,50 Mk.), jetzt fällt er wieder.

Die Gewinnung des Oels geschieht durch Destillation der grob zerkleinerten Kubeben mit Wasser. Nach Soubeiran und Capitaine wäre es vorteilhafter, zur Destillation gesättigte Kochsalzlösung zu verwenden.

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Kubebenöl ist trüb und dickflüssig, riecht nach Kubeben und besitzt aromatischen, nicht bitteren Geschmack. Durch Rektifikation wird es farblos, klar und behält seinen angenehm kubebenähnlichen Geruch und gewürzhaft kampherähnlichen Geschmack; es ist etwas weniger dickflüssig als rohes Oel. Seine Dichte ist 0,929 für das rohe und 0,919 für das rektifizierte Oel, nach anderen 0,92 bis 0,936. Das Oel läßt sich ohne Zersetzung nicht vollständig destillieren; der Hauptanteil geht zwischen 250 bis 260° über, wobei noch ein schwarzer dicker Rückstand von zersetztem Oele bleibt. Das Oel ist linksdrehend ($\alpha_j = -40^0$). Rektifiziertes Kubebenöl löst sich in 25 Teilen Weingeist, nach Maier jedoch in Alkohol nicht klar; Aether löst das Oel in jedem Verhältnisse.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Sell und Blanchet fanden, daß Oel aus älteren Kubeben bei mehrtägigem Abkühlen auf —12 bis 20° Krystalle von Kubebenkampher $C_{15}H_{24}, H_2O$ abschieden. Soubeiran und Capitaine machten die Wahrnehmung, daß Kubebenöl durch Chlorwasserstoff in eine Krystallmasse verwandelt wurde, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren farblose, lange schiefwinkelige Prismen von der Formel eines Sesquiterpendichlorhydrates $C_{15}H_{24}$, 2HCl bildete; diese Krystalle sind neutral, geruch- und geschmacklos und haben $D = 0{,}801$. Die Analyse des entwässerten Oeles gab keine befriedigenden Resultate ($C = 87{,}13 - 87{,}56$; $H = 11{,}59 - 11{,}83$). Aubergier analysierte den Kampher, dessen Zusammensetzung er zu $C_{26}H_{45}O_3$ oder $C_{28}H_{52}O_3$ fand. Dagegen gaben Schär und Wyß dem Kubebenkampher die Formel $C_{30}H_{52}O_2 = 2C_{15}H_{24} + 2H_2O$ (Husemann-Maier). A. Oglialore (Berl. Ber. 8, 1875, S. 1357) hat durch systematische Fraktionierung von selbst dargestelltem Kubebenöl aus letzterem ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 158 bis 163° siedet und linksdrehend ist, in geringer Menge, dagegen einen größeren Betrag von Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ erhalten. Das Sesquiterpen siedet bei 264 bis 265°, hat $D = 0{,}9289$ bei 0° und liefert ein in langen

Nadeln krystallisierendes Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}, 2HCl$, schmilzt gegen 118° und scheidet beim Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° den ursprünglichen Kohlenwasserstoff wieder aus. Endlich wurde ein zweites Sesquiterpen erhalten, dessen Siedepunkt 262 bis 263° war, welches den polarisierten Lichtstrahl bedeutend weniger nach links ablenkte und kein krystallisierendes Chlorhydrat lieferte. Weiter hat E. Schmidt (Berl. Ber. 10, 1877, S. 188) seine bereits früher begonnenen Untersuchungen über das Kubebenöl fortgesetzt. Der sog. Kubebenkampher ist in den frischen Früchten nicht enthalten, sondern bildet sich erst bei der Aufbewahrung unter dem Einflusse der feuchten Luft; er ist daher auch nur durch Abkühlung des Oeles aus alten Kubeben zu erhalten. 100 g Oel aus alten Kubeben ergab 6,5 g Kampher, der nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist farblose, durchsichtige, glasglänzende rhombische Krystalle bildete. Er riecht schwach nach Kubeben und schmeckt kampherartig kühlend, aber nicht brennend. Sein Schmelzpunkt ist 66,5° und sein Siedepunkt 148°. Er sublimiert unzersetzt in weißen Nadeln; seine weingeistige Lösung ist linksdrehend. Schon beim Stehen über Schwefelsäure zersetzt er sich, schneller beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, wobei der bei 250 bis 260° siedende Anteil des Kubebenöles regeneriert wird. Seine Formel ist $C_{15}H_{24}, H_2O$, also die eines Sesquiterpenhydrats. — Das Oel aus frischen Kubeben besteht dagegen nach Schmidt nur aus zwei Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, von denen das eine bei 220° siedet, $D = 0{,}915$ besitzt und das Licht sehr stark bricht; das andere aber bei 250° siedet, $D = 0{,}937$ hat und weniger stark lichtbrechend ist. Beide Sesquiterpene sind stark linksdrehend ($[\alpha]_j = -40^\circ$), riechen schwach aromatisch und schmecken brennend kampherartig. Sie sind klar löslich in 27 Teilen Weingeist oder 18 Teilen absolutem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Oelen. In Wasser lösen sie sich sehr wenig (0,0078 Prozent). Wird Kubebenöl mit Chlorwasserstoff behandelt, so bildet sich das Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}, 2HCl$, welches bei 120 bis 125° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt; dasselbe ist wenig in kaltem, leicht in heißem Weingeist löslich, weniger in den übrigen Lösungsmitteln für ätherische Oele. Jod bewirkt im Kubebenöl bedeutende Temperaturerhöhung und heftige Reaktion; beim Erwärmen wird die Mischung blaugrün, blau, zuletzt violett. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Oel grünlichgelb, orange, braunrot, beim Erwärmen karmoisin; Salpetersäure verwandelt es in ein gelbbraunes Harz, in Lauge teilweise mit roter Farbe löslich. Ein kaltes Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure färbt eine Lösung von Kubebenöl im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff blau. Endlich hat O. Wallach sich in seiner vierten Abhandlung (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 78; vergl. S 100) über die Beschaffenheit des Kubebenöles verbreitet. Bis 200° liefert Kubebenöl ein Destillat, welches Dipenten enthält; zwischen 250 und 270° geht die Hauptfraktion über, deren wesentlicher Bestandteil Sesquiterpen ist. Dieses Sesquiterpen siedet bei 274 bis 275° und bildet ein bei 117 bis 118° schmelzendes Dichlorhydrat.

Somit steht folgendes über die Zusammensetzung des Kubebenöls fest: 1. Oel aus frischen Kubeben im frischen Zustande enthält geringere Mengen Dipenten $C_{10}H_{16}$, ferner größere Mengen von Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ und zwar in zwei Modifikationen, von denen die eine bei 274 bis 275° siedet und ein Dichlorhydrat liefert, die andere einen andern Siedepunkt besitzt und kein Chlorhydrat gibt; 2. altes Kubebenöl enthält außerdem noch Kubebenkampher $C_{15}H_{24}, H_2O$ = Sesquiterpenhydrat. — Ueber die wichtigsten chemischen Reaktionen des Kubebenöls ist schon berichtet worden.

Verwendung. Beim innerlichen Gebrauch in größeren Beträgen wirkt Kubebenöl giftig; ebenso bei fortgesetztem Gebrauch geringerer Mengen. Es tritt Eingenommenheit des Kopfes, Brennen im Magen, Schwindel, Abneigung gegen Speisen, Erbrechen, Leibschmerzen, Durchfall, Unruhe u. s. w. ein. Die Harnwege werden gereizt, Pulsfrequenz und Körperwärme steigen. Die medizinische Anwendung gegen Tripper ist erfolglos geblieben (Husemann); dagegen soll das Oel vielfach in der Likörfabrikation Verwendung finden (Askinson).

### 36. Das mexikanische Traubenkrautöl

wird durch Destillation des Krautes von Chenopodium ambrosioïdes L., einer gänsefußartigen Pflanze gewonnen. Dieses Kraut stammt aus Südamerika und Mexiko, besitzt aromatischen Geruch und war früher unter dem Namen Jesuitenthee offizinell (herba Chenopodii ambrosioïdes sive Botryos mexicanae). Das hieraus gewonnene ätherische Oel ist farblos, hat D = 0,9 und siedet bei 180°. Es schmeckt dem Pfefferminzöl ähnlich. (Seubert, Husemann.)

## Vierte Gruppe: Oele der Polykarpicae (Familien der Lauraceen, Myristikaceen, Anonaceen, Magnoliaceen, Monimiaceen und Ranunkulaceen).

Zum Tribus Polycarpicae gehören eine ganze Reihe von für Gewinnung ätherischer Oele wichtiger Pflanzen. Insbesondere Pflanzen aus den Familien der Lorbeer- und Muskatbaumgewächse sind in dieser Beziehung hervorzuheben. Die folgende Uebersicht (welche, wie die Folge zeigt, nicht vollständig ist) gibt die einzelnen Familien mit den zugehörigen flüchtigen Oelen wieder:

Familie der Lauraceae, Lorbeergewächse.

Laurus nobilis L., Lorbeer; liefert das Lorbeeröl (aus Blättern und Beeren).

Nectandra Puchury (Ness et Mart.); die Samenlappen enthalten das Pichurimöl.

Sassafras officinale Nees. Aus dem Wurzelholz gewinnt man Sassafrasöl.

Cinnamomum aromaticum Nees. Der Bast enthält das Zimmtkassiaöl.

Cinnamomum Zeylanicum Breyn, Zimmtbaum. Die Rinde liefert das Zimmtöl.

Camphora officinarum Nees, Kampherbaum.
Dryobalanops Camphora Coolerb. Sumatrakampherbaum. } Bei der Gewinnung des Kamphers fällt das Kampheröl ab.

Familie der Myristicaceae, Muskatnußgewächse.

Myristica fragrans Houtt, Muskatnußbaum. Aus dem Samen erhält man das Muskatnußöl, aus dem Samenmantel das Muskatblütenöl.

Familie der Anonaceae.

Cananga odorata Hook fil. et Thomsen. Die Blüten liefern das Ylang-Ylangöl.

Familie der Magnoliaceae.

Illicium anisatum Lour., Sternanisbaum. Die Früchte geben das Sternanisöl.

Illicium religiosum. Japanischer Sternanis. Die Früchte liefern das Shikimiöl.

Familie der Monimiaceae.

Boldoa fragrans Gay. Die Blätter enthalten das Boldoblätteröl.

Atherosperma moschata R. Br. Die Rinde liefert das Atherospermaöl.

Familie der Ranunculaceae.

Nigella sativa L., Schwarzkümmel. Aus dem Samen gewinnt man das Schwarzkümmelöl.

Die sämtlichen hier zu nennenden Oele sind sauerstoffhaltig, ja enthalten meist einen sauerstoffhaltigen Körper als Hauptbestandteil; so z. B. Cineol im Lorbeeröl, Safrol im Sassafrasöl (als Nebenbestandteil im Zimmtwurzel-, Kampher- und Sternanisöl), Zimmtaldehyd im Kassia- und Ceylonzimmtöl, Eugenol im Zimmtblätter- und Zimmtwurzelöl (als Nebenbestandteil im Kampheröl), Anethol im Sternanisöl. Nur das Macis- und Muskatnußöl bestehen vorzugsweise aus Terpenen; doch ist auch in ihnen ein sauerstoffhaltiger Körper, das Myristikol, nachgewiesen. Die Oele derselben Pflanzenfamilie zeigen hier zum Teil große Aehnlichkeit, zum Teil sind sie sehr verschieden. Darauf hingewiesen sei, daß z. B. Lorbeerbeeren- und Lorbeerblätteröl, Muskatblüten- und Muskatnußöl chemisch identisch, dagegen zwar Kassia- und Zimmtöl identisch, aber von Zimmtblätter- und Zimmtwurzelöl verschieden sind. Endlich muß die interessante Thatsache Hervorhebung finden, daß mehrere hierher gehörige Oele Säuren oder deren Ester enthalten; so findet sich Laurinsäure im Lorbeer- und Pichurimöl, Zimmtsäure im Kassia- und Ceylonzimmtöl, Benzoësäure im Zimmtblätter-, vielleicht auch Zimmtwurzelöl. Ferner treten Ester auf im Kassia- und Ceylonzimmtöl (Essigsäurezimmtäther), im Zimmtblätter-, Zimmtwurzel- und Ylang-Ylangöl (Benzoësäureester).

Die meisten der Polykarpiceenöle sind sehr wohlriechend und werden technisch häufig verwendet, teils zu Parfümerien, teils zu medizinischen Zwecken, ja auch in ähnlicher Weise wie Terpentinöl.

## 37. Das Lorbeeröl.

Oleum Lauri. Essence de Laurier. Oil of Bay, Laurel oil.

Abstammung, Gewinnung. Der gemeine Lorbeer (Laurus nobilis L.) ist ein im Orient einheimischer, in Südeuropa häufig angepflanzter und verwilderter Baum aus der Familie der Lauraceen, der immergrün ist und dessen Beeren (Fructus Lauri) das Lorberbeerenöl liefern, während die Blätter (Folia Lauri) einesteils als Gewürz, anderenteils zur Bereitung des Lorbeerblätteröls verwendet werden. Die beiden ätherischen Oele sind nicht wesentlich verschieden, doch besitzt das Lorbeerblätteröl das feinere Aroma. Das Oel des Handels wird vorwiegend aus den Beeren dargestellt. Man zerkleinert die trocknen Lorbeerbeeren, weicht sie ein und unterwirft sie dann der Destillation mit Wasserdampf. Der Ertrag aus Beeren ist 0,8 Prozent; nach Bley nur 0,23, nach Schimmel 1 Prozent; der Ertrag aus Blättern 2,4 Prozent.

Physikalische Eigenschaften des Lorbeerbeerenöls. Das rohe Oel ist nach C. Blas (Liebigs Annalen 134, 1865, S. 1) von grünlich gelber Farbe, etwas dickflüssig und von einem an Lorbeer- und Terpentinöl erinnernden Geruch. Auf Papier gibt es einen beim Liegen nicht völlig verschwindenden Fettfleck. Die Dichte beträgt 0,932 bei 15°. Das Sieden beginnt bei 170° und steigt langsam bis auf 250°. Das Oel erstarrt (nach Maier) schon über 0° und besitzt bitteren Geschmack. — Das rektifizierte Oel ist farblos bis schwach gelblich, hat $D = 0{,}914$ und erstarrt bei $+12^{\circ}$ (Stohmann). Es riecht nach G. A. Barbaglia

(Chem. Centralbl. [3] 60, 2, 1889, S. 290) pfefferminzartig, destilliert zum größten Teile bei 170 bis 175° ab, ist sehr beweglich, im Wasser unlöslich und schon bei + 18° fest. Nach Mierzinski hat das Oel D = 0,932 und ist in 2 Teilen Weingeist löslich.

Zusammensetzung und chemische Eigenschaften des Lorbeerbeerenöls.

Das Oel wurde zuerst von Bonastre, später von Brandes untersucht. Durch J. H. Gladstone (Jahresb. der Chemie 1863, S. 545) wurde nachgewiesen, daß das rektifizierte Oel einen bei 171° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit D = 0,8502 bei 20° enthält, während ein zweiter bei 252° siedender Anteil wahrscheinlich Nelkensäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit D = 1,066 bei 20° ist. Blas hat (1865) das Terpen $C_{10}H_{16}$ rein dargestellt und gefunden, daß es bei 164° siedet, D = 0,908 bei 15° besitzt, nach Terpentinöl riecht und das molekulare Drehungsvermögen —23,35° bei 16° hat. Ueber die Hälfte des Oeles ging bis 200° über und bestand vorwiegend aus dem genannten Terpen. Die höher siedenden Anteile wurden mit Kalilauge behandelt, wobei über der trüben wässerigen Schicht sich ein Oel abschied. Letzteres gab bei der Rektifikation ein schwach nach Terpentinöl riechendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit dem Siedepunkte 250° und der Dichte 0,925 bei 15°, welches schwach linksdrehend war. Aus der wässerigen Flüssigkeit ließ sich trotz des mehrfach beim Verdünnen beobachteten Geruches nach Nelkensäure doch nur Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{23}COOH$ abscheiden. Endlich muß das Lorbeeröl noch einen grünen Farbstoff enthalten. Auch A. Staub fand im Lorbeeröl Terpen (Siedepunkt 171°; D = 0,8897; $[\alpha]_D = -22{,}598°$) und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedepunkt 250 bis 255; D = 0,926), sowie 4 sauerstoffhaltige Körper. Barbaglia gibt (1889) die Zusammensetzung zu $C_{14}H_{24}O$ an, glaubt aber in diesem Oele zwei verschiedene Substanzen annehmen zu müssen. Ueber die Untersuchungen Brühls und Wallachs ist bereits früher berichtet worden (S. 114). Letzterer gibt den Siedepunkt des reinen Oles zu 180° an. Die niedrigst siedende Fraktion geht bei 164 bis 168° mit D = 0,87 über und liefert bei Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure (Nitrosochloridbildung) mit darauf folgender Einwirkung von Benzylamin das Pinennitrolbenzylamin, so daß diese Fraktion Pinen $C_{10}H_{16}$ enthalten muß. Mit den Eigenschaften des Pinens stimmen auch die von Gladstone u. A. angeführten physikalischen Konstanten ziemlich überein. Die größere Fraktion des Oeles siedet bei 174 bis 177°, hat D = 0,882 und $n_D = 1{,}46702$ bei 20°. Sie enthielt als wesentlichen Bestandteil Cineol. Die höher siedenden Anteile wurden nicht untersucht.

Nach alledem besteht das Lorbeeröl aus Beeren zur Hauptsache aus Cineol, während geringere Mengen von Linkspinen, wohl auch von Sesquiterpen und Laurinsäure vorhanden sind.

Von Reaktionen sind zu erwähnen: Dunkelbraunfärbung durch Schwefelsäure; Lichtbraunfärbung durch Salpetersäure, in der Hitze schwarz, worauf Zersetzung eintritt. Lorbeerblätteröl ist nur von O. Wallach untersucht worden (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 94). Das rohe Oel ist linksdrehend und besitzt D = 0,924 bei 20°. Es gibt bei 158 bis 180° eine erste Fraktion, in welcher sich Pinen, jedoch in der Hauptmasse Cineol fand. Die zweite Fraktion ging von 180° an über, roch auffallend nach Anethol, ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Verfälschungen, Verwendung. Verfälscht wird Lorbeeröl hauptsächlich mit Terpentinöl; setzt man zu solchem Oele Schwefelsäure, dann Weingeist, so entsteht eine himbeerrote Lösung. — Bezüglich der Anwendung ist zunächst zu bemerken, daß in Asien das Lorbeeröl innerlich und äußerlich als Heilmittel benutzt wird (Maier). Auch soll das Oel ein gutes Mittel gegen Fliegen und Insekten sein, da diese den Geruch nicht ertragen sollen (Hirzel). Endlich wird das Oel (nach Askinson) auch in der Likör- und Seifenfabrikation benutzt.

Anhang: Lorbeeröl von Guyana, Lorbeerterpentin (Oleum Lauri terpenthinatum). In den siebziger Jahren des Jahrhunderts kam aus Demerara in Guyana eine große Menge eines Oeles in den Handel, welches als Lorbeeröl bezeichnet wurde, aber nach Cristison durch Einschnitte in die Rinde einer Okoteaart (Familie der Lauraceen) erhalten worden sein dürfte. Das Oel ist durchsichtig, gelblich, von angenehmem Terpentingeruch und D = 0,864 bei 13,3°. Das Oel besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$, welches identisch mit demjenigen des Terpentinöles, also Pinen ist. Außerdem ist eine flüchtige Säure darin enthalten, vielleicht Ameisensäure. Das Oel wurde zu Einreibungen bei Rheumatismus, wie als Lösungsmittel für Kautschuk empfohlen, scheint aber aus dem Handel verschwunden zu sein (Maier).

## 38. Das Pichurimöl

(Oleum Pichurym) stammt von den sogen. Pichurimbohnen (Fabae Pichurim s. Puchurim); dies sind die Samenlappen zweier brasilianischen Laurineen, nämlich von Nectandra (sive Ocotea) Puchury major et minor (Nees et Mast.). Die Pichurimbohnen liefern nach A. Müller (Journ. f. prakt. Chemie 58, 1853, S. 463) 0,7 Prozent gelbgrünes Oel vom eigentümlichen Geruche der Bohnen, welches sich wenig in Spiritus, dagegen leicht in Alkohol und Aether löst, während Bonastre ein schmutzig weißes Oel, von schwachem Geruch und scharfem bitterem Geschmack erhalten hatte, welches sich an der Luft bräunt. Beide Autoren gaben an, Bohnen von N. P. minor verwendet zu haben. Nach Müller beginnt das Oel bei 180° zu sieden und lieferte bis 190° ein farbloses Destillat, welches rektifiziert bei 150° sott und durchdringend stechend nach Marum verum roch. Die Zusammensetzung des Oeles paßt ungefähr zu der Formel $C_{14}H_{22}O_3$ (86,23 Prozent C; 11,29 Prozent H; 2,48 Prozent O). Zwischen 190 bis 200° geht eine zweite Fraktion über, die nach der Rektifikation den Siedepunkt 165 bis 170° zeigt, wasserhell ist, nach Terpentinöl, in feiner Verteilung aber nach Orange riecht und nahezu dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die erste Fraktion (nämlich 86,34 Prozent C; 11,29 Prozent H; 2,37 Prozent O). Wahrscheinlich bestehen beide Anteile aus einem Kohlenwasserstoff, welcher Oxydation erlitten hat. Die Fraktion über 250° zeigte nach der Rektifikation den Siedepunkt 235 bis 240°, war gelblichgrün und roch nach den Bohnen. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{19}H_{29}O$. Endlich zwischen 265 bis 270° ging eine nicht unbeträchtliche Menge eines tiefdunkelblauen Oeles über, welches nur schwachen ranzigen Geruch besaß. Bei der Rektifikation gingen zuerst einige Tropfen eines farblosen Oeles über. Der Rückstand wurde mit Natronlauge behandelt, wobei er eine graugrünliche Masse bildete, in welcher feine seidenglänzende Nadeln suspendiert waren. Beim Erwärmen schied sich ein blaues Oel aus, welches nach der Reinigung den Siedepunkt 255 bis 265° zeigte und beim Destillieren einen blauen Dampf bildete. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{46}H_{63}O$ (86,09 Prozent C; 11,10 Prozent H; 2,81 Prozent O. — Müller rechnet die Formel $C_{38}H_{58}O$ heraus). Die alkalische Flüssigkeit endlich ergab eine Fettsäure von der Formel $C_{11}H_{23}COOH = C_{12}H_{24}O_2$, also Laurinsäure. Außerdem scheinen auch niedrigere Fettsäuren (z. B. Valeriansäure) in geringen Mengen zugegen zu sein. Wenn Bonastre angegeben hat, bei der Destillation mit Wasser neben dem Oele einen weißen Kampher erhalten zu haben, so beruht dies jedenfalls auf einer Verwechselung mit Laurinsäure.

## 39. Das Sassafrasöl.

Oleum Sassafras. Essence de Sassafras. Sassafras oil.

Vorkommen, Gewinnung. In den südlichen Teilen der vereinigten Staaten wächst eine Lauracee Sassafras officinale Nees (= Laurus Sassafras L.), von welchem das aromatische Sassafras- und Fenchelholz (Lignum Sassafras) abstammt; dasselbe wird medizinisch angewendet und liefert auch das flüchtige Sassafrasöl. Dieses Oel findet sich im Holze und der Rinde der Wurzel; doch scheint auch das Stammholz etwas von dem ätherischen Oele zu enthalten. Zur Gewinnung des Oels wird das Wurzel-

holz geraspelt und der Destillation mit Wasser unterworfen. Die Ausbeute beträgt 1 bis 3, gewöhnlich 1 bis 1,5 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das Oel ist gelblich, wird aber durch Rektifikation farblos und dann in Luft und Licht wieder gelb bis rötlichgelb. Es besitzt einen angenehmen fenchelartigen Geruch und scharfen gewürzhaften Geschmack. Es ist frisch dünnflüssig, wird aber alsbald etwas dickflüssig. Das spezifische Gewicht des Sassafrasöls wird ziemlich verschieden angegeben; als Grenzwerte sind 1,06 bis 1,09 zu betrachten (vergl. S. 77); Williams (1889) führt für zwei von ihm untersuchte Proben des Oels 1,056 und 1,079 bei 15,55° an. Jedenfalls ist das Oel also schwerer als Wasser. In 4 bis 5 Teilen Weingeist (D = 0,85) ist es löslich; ebenso mischt es sich mit jeder Menge absoluten Alkohols. Das Oel siedet nach Williams bei 221 bis 231° C., nach Stohmann beginnt es bei 115° zu sieden, worauf der Siedepunkt schnell auf 228 bis 235° steigt. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt das Oel nach rechts ab.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Wird das Oel lange aufbewahrt oder stark gekühlt, so scheidet sich der Sassafraskampher ab, welcher die Formel $C_{10}H_{10}O_2$ besitzt, zwischen 5 und 17° schmilzt, bei 7,5° wieder erstarrt, und bei 230 bis 235° siedet. Er ist in Alkohol leicht, in Weingeist schwer löslich. Nach E. Grimaux und J. Ruotte (Comptes rendus 68, 1869, p. 928) enthält das Oel ferner Safren $C_{10}H_{16}$, welches bei 156 bis 157° siedet, mit HCl keine krystallisierbare Verbindung liefert, D = 0,834 bei 0° besitzt und angenehm riecht. Das Safren ist rechtsdrehend und macht nur ungefähr 10 Prozent des Oeles aus, während 90 Prozent aus Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ bestehen. Das Safrol ist flüssig, siedet bei 231 bis 233°, erstarrt noch bei —20° nicht, besitzt D = 1,114 bei 0°, riecht wie das Oel und bildet mit einem Ueberschusse von Brom die bei 160 bis 170° schmelzende krystallisierte Verbindung $C_{10}H_5Br_5O_2$. Wahrscheinlich entspricht seine Konstitution ungefähr der Formel $C_6O_2(CH_3)C_3H_7$, was ein Cymol sein würde, dessen 4 zum Benzolkern gehörige Wasserstoffatome durch 2 Sauerstoffatome ersetzt sind. Bemerkt sei, daß Saint Evre (Liebigs Annalen 52, S. 396) aus Sassafrasöl einen festen Kampher $C_{10}H_{10}O_2$ und ein festes Bromsubstitutionsprodukt desselben $C_{10}H_2Br_8O_2$ erhalten haben will. Ferner hat Faltin (Liebigs Annalen 87, 1853, S. 376) beim Einleiten von Chlor in Sassafrasöl letzteres in eine dicke zähe Masse verwandelt, aus welcher nach der Neutralisation mit Kalkmilch bei der Destillation eine kleine Menge Kampher $C_{10}H_{18}O$ überging. Flückiger endlich (Jahresb. der Chemie 1876, S. 910) fand, daß Sassafrasöl bei 0° große Massen von Krystallen ausscheidet. Werden dieselben bis 70° erhitzt, so schmelzen sie und erstarren erst nach wochenlangem Stehen unter 0° wieder; werden sie dann bei höchstens 20° geschmolzen, so werden sie beim Abkühlen leicht fest. Hieraus erklärt sich die Gleichheit des Sassafraskamphers und Safrols im Oele: letzteres war überschmolzen. Nach C. Pomeranz (Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep. S. 232) enthält das Oel 0,23 Prozent Phenol, welches Eugenol ist.

Von Reaktionen des Oeles sind folgende zu erwähnen. Das Oel löst nach Williams 0,28 bis 0,33 Prozent Aetzkali. Jod wird ruhig aufgelöst und zwar zu 151 bis 162,68. Prozent Brom verwandelt das Oel unter Entwickelung von Bromwasserstoff in eine krystallinische Masse, die im reinen Zustande der Formel $C_{10}H_2Br_8O_2$ entspricht. Salpetersäure färbt das Oel scharlachrot und oxydiert es in der Wärme zu Oxalsäure; rauchende Salpetersäure liefert mit Sassafrasöl Verpuffung. Chlor und Salzsäure machen das Oel undurchsichtig; letztere schwärzt es in der Wärme. Schwefelsäure färbt erst tiefrot, dann schwärzlich.

Verfälschungen, Verwendung. Verfälscht wird das Oel hauptsächlich mit Terpentin- und Nelkenöl, auch mit Lavendelöl. Die Verfälschung ist leicht am erniedrigten spezifischen Gewichte zu erkennen. — Der alkoholische Auszug der Sassafraswurzel wird als Zusatz zu verschiedenen Haarwaschmitteln (z. B. zum Eau Athénienne) verwendet. Das Oel wird in Nordamerika (Staaten New-Jersey, New-York, Maryland) in großen Mengen

erzeugt und zur Bereitung des sarsaparilla-water verbraucht (süßes kohlensaures Wasser, mit Zuckerkouleur braun gefärbt, mit Sassafrasöl aromatisiert. — Mierzinski). Aeußerlich dient das Oel als Mittel gegen Reißen, innerlich als schweißtreibendes, wie als antikatarrhalisches Mittel. Es soll auch ein wirksames Gegengift des Nikotins, Hyoscyamins, Gifts der Bienen, Wespen, Spinnen, Moskitos, ja selbst Schlangen sein (Husemann). Dem Sassafrasöl ist in dem billigeren und ausgiebigeren Safrol der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig ein wichtiger Konkurrent erwachsen (siehe S. 130) und nur der bedeutende Verbrauch des Oels in Amerika schützt es vor völliger Entwertung; in Deutschland ist es bereits fast ganz durch das Safrol verdrängt. Ueber Safrol vergleiche auch unter Kampheröl (Nr. 46).

## 40. Das gemeine Zimmtöl,

auch chinesisches Zimmtöl, Zimmtkassiaöl, Kassiaöl genannt. Oleum Cinnamomi Cassiae sive O. C. Sinensis. Essence de canelle de chine, de cassia. Oil of cassia.

Abstammung, Gewinnung. Der chinesische Zimmt oder die Zimmtkassie stammt von Cinnamomum aromaticum Nees, (Laurus Cassia Bl.) und bildet den holzartigen Bast dieser Pflanze aus der Familie der Lauraceen; derselbe riecht ähnlich wie Zimmt, aber weniger lieblich. — Nach Mierzinski wird die Zimmtkassie 24 Stunden lang in Meerwasser eingeweicht und dann mit Meerwasser und einem Kochsalzzusatz der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt aus der Zimmtkassie 1 bis 1,5 Prozent. Das Oel wird hauptsächlich in Süd-China (Provinz Kwang-Tung) erzeugt und von Macao aus verhandelt; die nach Hamburg gelangenden Originalkisten enthalten je vier Zinnkanister zu je 7,5 kg Inhalt. Doch erzeugt auch Cochinchina Kassiaöl. Hier verdient die Mitteilung von Schimmel & Komp. Erwähnung (April 1890), daß die Chinesen zwei Qualitäten Kassiaöl in den Handel bringen, eine aus den Blättern, die andere aus den Wurzeln des Strauchs. Welche die bessere sei, steht vorläufig noch nicht fest. — Als Kassiaöle, welche allen Ansprüchen genügen, sind die Marken Cheong Loong und Yan Loong hervorzuheben, jedoch nur die Oele der allerneuesten Verschiffung (März 1890).

Physikalische Eigenschaften. Das Kassiaöl ist frisch hellgelb, später gelblich bis bräunlich gefärbt, ziemlich dickflüssig, von angenehm aromatischem, an Zimmt erinnerndem Geruche und brennend scharfem, anfangs süßlichem Geschmack. Die Dichte beträgt 1,055 bis 1,061 bei 15° (Schimmel & Komp.), 1,051 bis 1,061 bei 15,5° (Williams). Der Siedepunkt liegt bei 252,2 bis 254,4° C. (Williams). Nach G. Heppe (Chem. Ind. 7, 1884, S. 343) ändert sich das Kassiaöl beim Lagern in Luft so bedeutend, daß bis 20 Prozent Rückstand (bestehend aus Zimmtsäure und polymerisiertem Zimmtaldehyde) bei der Destillation verbleiben. Dagegen kann man Kassiaöl in verschlossenen Gefäßen ohne Nachteil für seine Güte sehr lange aufbewahren. Selbst über 30 Jahre altes Oel ist dünnflüssig und hinterläßt bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur 6 bis 7 Prozent flüssigen Rückstand (Schimmel & Komp., Seifenfabrikant 9, 1889, S. 529). Unter 0° erstarrt das Oel und schmilzt dann wieder bei + 5°. Es besitzt höchstens ganz schwaches Drehungs-, aber um so größeres Licht-

brechungsvermögen. In Weingeist ist es leicht löslich. Lackmus wird durch das Oel gerötet (Maier).

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Das Kassiaöl enthält als wesentlichen Bestandteil Zimmtaldehyd (mindestens 75 Prozent).

Trommsdorf beobachtete schon 1780, daß sich aus dem über Zimmt destillierten Wasser ein krystallisiertes „Zimmtsalz" absetzt. Dumas und Peligot zeigten, daß die aus altem Zimmtöl sich ausscheidenden Krystalle Zimmtsäure seien und das Zimmtöl selbst aus Cinnamylwasserstoff bestehe (Liebigs Annalen 14, 1834, S. 50). Ferner wiesen sie darin ein Terpen $C_{10}H_{16}$ nach, welches sich von dem Cinnamylwasserstoff leicht trennen ließ, indem man das Oel mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Hierbei entsteht $(C_9H_8O_2)_2N_2O_5$ in krystallisierter Form, während der Kohlenwasserstoff unverändert bleibt. Im Jahre 1836 gab G. J. Mulder als Ausdruck für die Zusammensetzung von Kassiarinden-, Kassiablüten- wie Zimmtöl die Formel $C_{20}H_{22}O_2$ an (81,99 Prozent C; 7,29 Prozent H; 10,72 Prozent O). Zu demselben Resultate gelangte R. F. Marchand bei der Untersuchung des Zimmtöles wie des Kassiaöles, während Dumas und Peligot die Formel $C_{18}H_{16}O_2$ aufgestellt hatten. Mulder fand in einem alten Kassiaöle zwei Harze $C_{12}H_{10}O$ und $C_{15}H_{13}O_2$, sowie Zimmtsäure $C_{18}H_{16}O_4$, und erhielt ferner aus Kassiaöl + Salpetersäure die schon oben erwähnte Verbindung, welche er aber $C_{18}H_{18}N_2O_7$ formuliert. Dieselbe gibt mit Wasser thatsächlich einen Körper $C_{18}H_{16}O_2$, der aber nicht dem frischen, sondern dem alten Zimmtöle gleicht. Wurde recht altes Kassiaöl mit Salzwasser destilliert, so ging ein Oel über, welches ziemlich der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_2$ entsprach, während in der Retorte Zimmtsäure und ein Gemisch aus zwei Harzen zurückblieben. Von diesen zwei Harzen war das eine, das $\alpha$-Harz in kaltem Alkohol, das zweite, das $\beta$-Harz in kaltem nicht, wohl aber in heißem Alkohol löslich. Ersteres besaß die Formel $C_{15}H_{13}O_2$, letzteres die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O$. Vom $\alpha$-Harz war mehr als doppelt soviel wie vom $\beta$-Harz vorhanden. Die Erklärung dieses Analysenbefundes wird durch die Annahme gegeben, daß das Kassiaöl Sauerstoff aufnimmt und hierbei Zimmtsäure und die beiden Harze entstehen. Das $\beta$-Harz sieht gelb aus und ist also wohl die eine Ursache, daß altes Kassia- oder Zimmtöl Gelbfärbung zeigt. Wahrscheinlich sind die beiden Harze schon in dem Zimmt oder der Zimmtkassie enthalten, insbesondere wenn diese bereits lange gelagert wurden. Mulder hat weiter die Einwirkung von Säuren auf die Zimmtöle studiert und ist zu dem Schlusse gelangt, daß reines Zimmtöl nur aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ besteht. Auch bei der Einwirkung von Säuren entstehen verschiedene Harze. Es würde jedoch an dieser Stelle zu weit führen, alle Einzelheiten der Mulderschen Untersuchung zu besprechen (Journ. f. prakt. Chemie 17 1839, S. 303. — 18, 1839, S. 385). C. Bertagnini wies zunächst nach, daß der wesentliche Bestandteil des Kassia- wie des Zimmtöles derselbe sei, nämlich der sog. Cinnamylwasserstoff, und stellte denselben, den wir jetzt Zimmtaldehyd nennen ($C_6H_5C_2H_2COH$), rein dar, indem er Zimmtöl mit dem 3 bis 4fachen Volumen von saurem schwefligsaurem Kalium ($KHSO_3$) schüttelte, wobei sich die Verbindung $C_6H_5C_2H_2CH(OH)KSO_3$ in Schuppen ausscheidet; letztere liefert bei Zersetzung mit Schwefelsäure den reinen Aldehyd (Liebigs Annalen 85, 1853, S. 271). Rochleder und Schwarz untersuchten das bei längerem Stehen des Oeles sich ausscheidende Stearopten, welches aus Alkohol in farblosen glänzenden geruchlosen Blättchen auskrystallisiert und die Formel $C_{36}H_{29}O_{10}$ besitzt (Chemisches Centralblatt 46, 1851, S. 46. — 49, 1854, S. 507). J. H. Gladstone wies auf die enorme Refraktion des Zimmtaldehydes hin (1,6045 für Linie A) (Chem. News. 24, 1871, p. 283). Sonach besteht das Zimmtkassiaöl aus vorwiegend Zimmtaldehyd $C_9H_8O = C_6H_5C_2H_2COH$ (Phenylakrylaldehyd, Phenylakroleïn) mit wenig Terpen $C_{10}H_{16}$ und Harz gemischt; im alten Kassiaöl ist wegen Oxydation des Aldehydes auch Zimmtsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5C_2H_2COOH$ $\beta$-Phenylakrylsäure) enthalten. Nach Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1357) enthält das Kassiaöl 72,9 bis 89,4 Prozent Zimmtaldehyd; ferner Essigsäurezimmtäther $C_6H_5C_2H_2CH_2 - CO_2CH_3 = CH_3COO(C_9H_9)$ und wahrscheinlich Essigsäurephenylpropyläther $CH_3COOC_6H_4C_3H_7$, möglicherweise Sesquiterpene und Polyterpene, dagegen kein Terpen. Freie Zimmtsäure findet sich schon im frischen Kassiaöle, aber allerdings nur in geringen Mengen. Die Eigenschaften des Zimmtaldehydes wurden bereits (S. 131) erörtert; es ist eine

sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich nur bei vermindertem Drucke unzersetzt destillieren läßt.

Von chemischen Reaktionen des Kassiaöles sind die folgenden zu nennen. Das Oel löst Jod langsam ohne merkliche Erwärmung und verwandelt sich dabei in eine gelblichrotbraune dickliche Masse. Nach Williams werden 72 bis 75 Prozent Jod absorbiert. Ebenso nimmt das Oel 9,6 bis 10,2 Prozent Aetzkali auf. Salpetersäure wirkt in der schon erwähnten Weise, wobei Geruch nach salpetriger Säure und Blausäure bemerklich wird. Salzsäure wie Ammoniak liefern krystallinische Verbindungen; dasselbe gilt für saures schwefligsaures Kalium. Es sind dies die gewöhnlichen Reaktionen aller Aldehyde. A. Ihl macht darauf aufmerksam, daß Kassiaöl mit alkoholischer Phloroglucinlösung und ziemlich viel Salzsäure eine stark dunkelrote Färbung; mit alkoholischer Resorcinlösung und Salzsäure eine zinnoberrote Färbung gibt. Alkoholische Anilinsulfatlösung und Salzsäure färben besonders in der Wärme gelb; eine $\alpha$-Naphtylaminlösung färbt orangegelb (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 264).

Verfälschungen, Verwendung. Alles auf den Markt kommende Oel war bisher in gröbster Weise verfälscht. Die Verfälschung geschieht bereits in China, wahrscheinlich am Hafenplatze. Ein gutes Oel muß $D = 1{,}05$ bis 1,07 bei 15° besitzen und bei der Destillation 90 Prozent Destillat liefern. Der Destillationsrückstand muß mindestens dickflüssig bleiben und soll nur 6 bis 7, höchstens 10 Prozent vom Oele ausmachen. Das Oel darf nicht weniger als 75 Prozent Zimmtaldehyd enthalten, was sich durch Abscheidung des Aldehyds durch $KHSO_3$ und Wägung des rückständigen flüssigen Anteils feststellen läßt. Setzt man zu 4 Tropfen Kassiaöl 4 Tropfen rauchende Salpetersäure unter gleichzeitiger Kühlung mit Eiswasser (wesentlich!), so scheiden sich beim Umschütteln Krystallnadeln oder Plättchen aus, was bei Anwesenheit von Verfälschungen nicht der Fall ist.

Hauptverfälschungsmittel sind Harz und Petroleum (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451, 1397); das Harz macht das Oel dichter, was dann durch Petroleumzusatz wieder ausgeglichen wird. Ferner wird Nelkenöl zugesetzt; solches Oel erstarrt bei der Behandlung mit konzentrierter Kalilauge nicht, was das reine Kassiaöl thut. Auch riecht letzteres beim Erwärmen in Schälchen angenehm süßlich, während ein Zusatz von Nelkenöl den Geruch sehr scharf und zum Husten reizend macht (Stohmann). Endlich wird Cedernholzöl und Kopaivabalsamöl als Verfälschungsmittel zugegeben. Nach Hager ließ sich Kopaivabalsam durch Ausschütteln mit Ligroïn nachweisen, da sich hierin Kassiaöl nicht auflöst. Dagegen ist Kopaivabalsam für sich zwar in Eisessig unlöslich, im Gemisch mit Kassiaöl dagegen löslich. H. Gilbert bringt zur Prüfung des Kassiaöles die Ermittelung der Säurezahl in Vorschlag. Man löst 2 g Kassiaöl in 30 ccm Alkohol, versetzt mit Phenolphtaleïn und titriert mit alkoholischer Kalilauge. Die Säurezahl (mg KOH für 1 g Oel) ist für reines Kassiaöl 13, während verfälschte Oele 40 bis 47 ergaben (wohl des Harzgehaltes wegen). E. Hirschsohn dagegen gibt zur Konstatierung der Reinheit des Oeles folgende Prüfungsmethoden an: 1. Das Oel wird beim Schütteln mit dem 3fachen Volumen Petroleumäther von $D = 0{,}65$ in seinem Volumen nicht verändert (Probe unsicher!). 2. Der abgezogene Petroleumäther darf mit Kupferoxyd keine gefärbte Lösung geben (reines CuO verwenden!). 3. In 3 Volumen Weingeist von 70 Prozent ist das Oel völlig klar löslich. 4. Wird diese alkoholische Lösung mit ½ Vol. kalt gesättigter alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, so darf kein Niederschlag entstehen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1406. — 14, 1890, Rep. S. 159). Die einzig richtige Methode, den Wert des Kassiaöles zu bestimmen, ist die der Ermittelung des Zimmtaldehydgehaltes. 75 g Oel + 300 g siedendheißer 30prozentiger Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium in einer Kochflasche vermischt, kräftig schütteln und stehen lassen. 200 g Wasser zugießen, im Wasserbad unter häufigem Schütteln erwärmen, bis Lösung eintritt. Die Nichtaldehyde schwimmen als Oel oben auf. Abkühlen, mit 200 ccm, dann nochmals 100 ccm Aether ausschütteln, die ätherischen Auszüge vereinigen, in gewogenem Becherglase verdampfen, bis beim Umschwenken kein Aufschäumen mehr auftritt. Wägen: Nichtaldehyde; das Gewicht vom Gesamtgewicht abziehen: Aldehyd. Chemische Vorgänge: $C_6H_5C_2H_2COH + NaHSO_3 =$

$C_6H_5C_2H_2$ COH, $HNaSO_3$; das zimmtaldehydschwefligsaure Natron geht mit heißer Natriumbisulfitlösung in hydrozimmtaldehydsulfosaures Natrium und dessen Doppelsalz mit $NaHSO_3$ über: $C_6H_5C_2H_3(NaSO_3)COH$ und $C_6H_5C_2H_3(NaSO_3)COH$, $NaHSO_3$. Beide Verbindungen sind in Wasser löslich und sehr beständig (Schimmel, Bericht April 1890. Kürzeres Verfahren: Bericht Okt. 1890).

Verwendet wird das Kassiaöl zunächst zu Parfümeriezwecken. Auch in der Likörfabrikation gelangt Kassiaöl zur Anwendung. Medizinisch dient es als Zusatz zu Zahnpulver und wurde gegen Cholera empfohlen. In größeren Mengen innerlich gebraucht, wirkt es giftig. Auf gesunder Oberhaut ruft es beim Einreiben nur schwaches Prickeln und mäßige Rötung hervor (Husemann). Das Oleum Cinnamomi des „Arzneibuchs" ist Kassiaöl.

## 41. Das Ceylon-Zimmtöl,

auch echtes Zimmtöl, Javazimmtöl genannt. Oleum cinnamomi, O. c. acuti, O. c. veri, O. c. Zeylanici. Essence de canelle de Ceylon. Oil of Cinnamom.

Abstammung, Gewinnung. Der Zimmtbaum (Cinnamomum zeylanium Breyn, Laurus Cinnamomi L.) wird in Ceylon, doch auch in anderen tropischen Ländern, z. B. auf Java, gezogen. Seine Rinde ist der Zimmt des Handels; besonders feiner Zimmt ist die innere Rinde der jungen Aeste. Früher wurde das Oel ausschließlich am Orte der Zimmtgewinnung aus den hierbei sich ergebenden Abfällen dargestellt; jetzt kommen diese Abfälle unter dem Namen Chips auch nach Deutschland und werden hier der Destillation unterworfen, so daß deutsches Oel das importierte fast gänzlich verdrängt hat. Die Darstellung geschah früher in der Weise, daß gepulverte Zimmtabfälle 24 Stunden lang mit Meerwasser eingeweicht und dann mit starker Kochsalzlösung destilliert wurden. Das übergegangene milchige Destillat wurde in gläsernen Schalen so lange der Ruhe überlassen, bis es sich in drei klare Schichten geteilt hatte: zu oberst ein leichtes Oel, dann das Wasser, zu unterst eine Schicht schweres Oel. Die beiden Oele wurden dann vermischt in den Handel gebracht (Maier). Gegenwärtig werden die grob gepulverten Zimmtabfälle mit Meerwasser oder Salzwasser maceriert und hierauf der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 0,5 Prozent, nach F. E. Ballard bei Selbstbereitung aus Rinde 0,662 Prozent, nach Schimmel 0,9 bis 1,25 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das frische Zimmtöl ist farblos, später wird es goldgelb bis bräunlich. Es ist dickflüssig und besitzt lieblich gewürzhaften Zimmtgeruch und scharfen anhaltend süßen Geschmack. Die Dichte ist 1,025 bis 1,06 (Stohmann); nach Williams 1,021 bis 1,031, während der Siedepunkt bei 220°, nach Williams bei 240 bis 241° liegt. F. E. Ballard (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 56) fand das Oel zu D = 1,019 und erfuhr, daß die Dichte des besten Oels aus Rinde zwischen 1,019 und 1,021 schwanke, während das Oel aus den Chips, der Wurzelrinde und sonstigem minderwertigen Material D = 1,025 bis 1,045 besitzt. Das Javazimmtöl ist nach Mierzinski von etwas geringerer Güte und besitzt weniger anhaltenden süßen Geschmack. In Wasser ist Zimmtöl ziemlich, in Weingeist leicht löslich. Nach Soubeiran wird

es bei 0° fest, nach Zeller dagegen ist es noch bei —25° C. flüssig und klar. Das Oel besitzt kein Drehungsvermögen.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Wie schon beim Kassiaöle erwähnt, waren es Dumas und Peligot, welche als Hauptbestandteil des Zimmtöls den Zimmtaldehyd $C_6H_5C_2H_2COH$ nachwiesen. Weiter ist darin ein kleiner Betrag (4 bis 8 Prozent) Eugenol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3OC_6H_3OHC_3H_5$ enthalten, eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit D = 1,063 und dem Siedepunkt 247,5°, welche nach Gewürznelken riecht und schmeckt (siehe S. 130). —

Die Reaktionen des Ceylon-Zimmtöles sind im großen und ganzen dieselben, wie die des Kassiaöles, d. h. also Aldehydreaktionen. Jod löst sich aber schnell und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, nach Williams zu 105 bis 128 Prozent. Die Aetzkaliabsorption beträgt ungefähr 5 Prozent. Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak geben dieselben Reaktionen, wie mit Kassiaöl. Kalilauge hat keine Einwirkung; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entwickelt sich Wasserstoff und ein Kalisalz entsteht.

Verfälschungen, Verwendung. Das echte Zimmtöl wird mit den minder feinen Zimmtölen, namentlich mit Kassiaöl, ferner mit Alkohol, Chloroform, Nelkenöl u. s. w. verfälscht. Sehr schwer erkennbar ist eine Verfälschung mit Kassiaöl.

Nach Woodland (1881) soll allerdings echtes Zimmtöl durch Salpetersäure unter Abscheidung eines gelben Harzes orangegelb bis rot gefärbt werden, wobei Geruch nach bitteren Mandeln auftritt, während Kassiaöl ein grünbraunes Harz, eine gelbliche Färbung und keinen Bittermandelgeruch ergeben soll. Doch ist diese Reaktion bei Mischungen nicht scharf zu erkennen und steht auch im Widerspruche mit den Angaben anderer Chemiker. Dragendorff (1873) will die verschiedene Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke als Erkennungsmittel anwenden; doch ist auch dieses Unterscheidungsmittel unsicher. Endlich soll Zimmtöl mit alkoholischer Lösung von Salpeteräther eine klare, Kassiaöl eine trübe Lösung geben (Mierzinski, Riechstoffe). Nach Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547) bleibt indessen die folgende Prüfung des Zimmtöles die einzige sichere: Erstens muß Zimmtöl beim Eintröpfeln in kaltes Wasser untersinken; zweitens muß es auf der Zunge sofort einen Geschmack hervorbringen, der süßer als der von Zucker ist, und welcher bis zum Ende der Empfindung anhalten muß. Hierzu gesellt sich für ein geübtes Geruchsorgan noch die Unterscheidung durch den Geruch, namentlich beim langsamen Verdunsten des Oeles. —

Verwendung findet das Zimmtöl in der Parfümerie und Likörfabrikation, wie zu medizinischen Zwecken. Bei Herstellung von Parfüms muß es vorsichtig und sparsam angewendet werden, weil es einen intensiv gewürzhaften Geruch besitzt; hauptsächlich eignet es sich zum Parfümieren von Seifen. Medizinisch wird es als Korrigens andrer Arzneimittel benutzt und gewöhnlich als Oelzucker gegeben; äußerlich dient es als Mittel gegen Zahnschmerzen. Zimmtrinde wird in der Schokoladenfabrikation, wie Bäckerei als Gewürz, ferner zu Räuchermitteln verwenden. Das Zimmtrindenöl im Gemisch mit Schwefel gilt als Konservierungsmittel für Fleisch.

## 42. Das Zimmtblätter-, Zimmtblüten-, Nelkenzimmt und Zimmtwurzelöl.

In Bezug auf die Bezeichnung dieser Oele herrscht eine gewisse Verwirrung. Nach J. Stenhouse (Liebigs Annalen 95, 1855, S. 103) stammt das Zimmtbätteröl von den Blättern des Ceylonzimmtbaums. Das Zimmtblütenöl ist nach Mierzinski aus den verblüten Frucht-

kelchen von Cinnamomum Loureirii, nach Husemann aus den unentwickelten Blüten desselben Baums gewonnen. Das Nelkenzimmtöl wird nach Hirzel aus der Rinde von Dicypellium caryophyllatum Nees, einer brasilianischen Pflanze gewonnen. Ueber die Abstammung des Zimmtwurzelöls endlich ist gar nichts näheres bekannt. Hirzel führt noch an, daß auch aus dem Mutterzimmt, der Rinde von Cinnamomum Tamala Nees und aus dem Malabarzimmt von Cassia lignea minder feine Zimmtöle gewonnen werden. Letzteres wäre wohl eine Cäsalpiniacee.

Zimmtblätteröl ist dickflüssig wie Ricinusöl (Stohmann), lichtbraun gefärbt von durchdringend gewürzhaftem wenig angenehmem Geruch und süßlichem, dann beißendem Geschmack, besitzt saure Reaktion und $D = 1{,}053$, während Ballard 1,04 bis 1,045 anführt. Es gleicht im ganzen dem Nelken- und Pimentöl, an deren Geruch es auch erinnert. Stenhouse (l. c.) wies darin Nelkensäure oder Eugenol $CH_3OC_6H_3(OH)C_3H_5$, ferner Benzoësäure $C_6H_5COOH$ und ein cymolähnlich riechendes Terpen $C_{10}H_{16}$ nach; letzteres besitzt $D = 0{,}862$ und siedet bei 160 bis 165°. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch E. Schär (Berl. Ber. 15, 1882, S. 2624), der im Zimmtblätteröl Eugenol (90 Prozent) und einen Kohlenwasserstoff (10 Prozent), dagegen keine Benzoësäure fand. Das Eugenol siedet unter 245° und macht den Hauptbestandteil aus. Sonst scheinen noch Benzoësäureäther, Benzoësäure und Safrol in dem Oele enthalten zu sein. Nach Holmes besteht das Oel vorwiegend aus Eugenol, weiter aus einem nach Cymol riechenden Kohlenwasserstoff, wenig Benzoësäure und noch weniger Zimmtaldehyd. Das chinesische Zimmtblätteröl soll feiner riechen, als das vom Ceylonzimmtbaum stammende. Obwohl Zimmtblätteröl an Nelkenzimmtöl erinnert und einen groben, scharfen Geruch besitzt, dient es doch nicht selten zur Verfälschung des eigentlichen Zimmtöles. Für sich allein wird es zum Einreiben der inneren Seiten von Büchereinbänden benutzt, da es vor Pilzen und Insekten schützt (Scientific American 61, 1889, p. 260). Nach Schimmel & Komp. (Bericht April 1890) ist das schwere Zimmtbätteröl aus ungegorenen Blättern von den Seychellen dem Zimmtwurzelöle von Ceylon sehr ähnlich. $D = 1{,}06$; Hauptbestandteil Eugenol.

Zimmtwurzelöl ist dünnflüssig und riecht angenehm nach Zimmt und Nelken. Es enthält keinen Aldehyd, dagegen 50 bis 70 Prozent Eugenol, ferner Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ und Benzoësäureester, vielleicht auch freie Benzoësäure (Stohmann). Das Oel scheint aus der Wurzel des amerikanischen Zimmtbaumes gewonnen zu werden. Aus den Wurzeln des echten Zimmtbaumes gewinnen die Singhalesen eine kampherartige Masse, welche zu Kerzen geformt und bei feierlichen Gelegenheiten verbrannt wird. (Scientific American 61, 1889, p. 260.)

Nelkenzimmtöl ist nach Deite eine Bezeichnung für die beiden eben angeführten Oele, während dasselbe nach Hirzel aus der Rinde des brasilianischen Baumes Dicipellium caryophyllatum Nees gewonnen wird, welche Rinde unter dem Namen Cortex Cassiae caryophyllatae in den Handel kommt. Das Oel riecht dem Nelkenöle ähnlich.

Zimmtblütenöl stammt nach Mierzinski aus den sog. Kassiablüten, den gerade verblüten Fruchtkelchen von Cinnamomum Loureirii Nees, welche keulenförmig, hart, runzlig und von schwarzbrauner Farbe sind; nach Husemann aus den unentwickelten Blüten dieser Pflanze. Der Ertrag wird zu 1,5 Prozent angegeben. Es besitzt das Zimmtblütenöl, wie Mulder feststellte, dieselbe Zusammensetzung, wie das Kassiaöl. Dem letzteren Oele ist es auch in seinen sonstigen Eigenschaften durchaus gleich, nur daß sein Geruch etwas abweichend ist.

## 43. Das Massoyöl.

(Oleum de Massoy) wird nach Bonastre aus der auf Java einheimischen Massoyrinde (von Cinnamomum Kiamis Nees, Familie der Lauraceen) gewonnen Nach Maier kommt die Rinde aus Neu-Guinea und soll von Laurus Burmanni herrühren. Die Rinde ergibt bei der Destillation zwei Oele, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. Das leichte Oel ist klar und fast farblos, leicht flüssig und von aromatischem Geruch nach Sassafras bei scharfem

stechendem Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Mit Salpetersäure färbt es sich hochrot. Der Betrag an leichtem Oel ist 5 Prozent vom Gesamtöle. Das schwere Oel sinkt in Wasser unter, schmeckt wie das leichte Oel und riecht etwas schwächer, als dieses, nach Sassafrasholz. Die Löslichkeitsverhältnisse wie das Verhalten gegen Salpetersäure sind dieselben wie beim leichen Oel. — Das Massoyöl wird bei —10° breiartig, ohne krystallinisch zu erscheinen (Maier). Dagegen stammt das Oel nach E. F. R. Woy (Chem. Centralbl. 61, 1. Bd. 1890, S. 536) wahrscheinlich aus der Rinde der auf Neu-Guinea wachsenden Lauracee Cinammonum Piamis Nees = Cinammomum Burmanni Blume und wird mit Erfolg statt des Nelkenöles verwendet. Das Oel ist leicht flüssig, völlig klar, gelb, von angenehm gewürzigem Nelkengeruch und scharf brennendem Geschmack, in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Eisessig leicht löslich von D = 1,0514 bei 10° und rechtsdrehend. In dem Oele wurden die folgenden Bestandteile aufgefunden. Zunächst ein bei 172° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, Massoyen genannt, welches rechtsdrehend ist und D = 0,8581 besitzt. Dasselbe liefert ein bei 93° schmelzendes Tetrabromid, ein bei 98° schmelzendes Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, ein flüssiges Monochlorhydrat mit D = 0,959 bei 15° und ein festes bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat. Wird es im geschlossenen Rohre auf 280° erhitzt, so geht es in Dipenten, beim Erhitzen mit Jod dagegen in Cymol über. Es enthält die Gruppen $C_3H_7$ und $CH_3$, zwei Doppelbindungen und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Das Dibromhydrat schmilzt bei 64, das Dijodhydrat bei 78°. — Ein zweiter Bestandteil ist das Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ mit dem Siedepunkte 232 bis 233°, von welchem ein Mono-, ein Di-, zwei Tri- und ein Pentabromid hergestellt wurden. Der Hauptbestandteil des Oeles, welcher etwa 80 Prozent davon ausmacht, ist Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ mit D = 1,072 bei 15° und dem Siedepunkte 247 bis 249°. Endlich enthält das Massoyrindenöl noch geringe Mengen kreosotartige Körper. Wallach hat nachgewiesen, daß das Massoyen kein neues Terpen, sondern ein Gemisch aus wenig Pinen mit Limonen ist (Lieb. Ann. 258, 1890, S. 340). — Der Nelkengeruch des Oeles soll übrigens nicht so sehr dem Eugenol, als vielmehr einem Oxydations- oder Zersetzungsprodukt desselben eigen sein.

Nach Schimmel & Komp. (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397. — Bericht 1890, S. 30) sind die Rinden von den deutschen Kolonien auf Neu-Guinea und diejenigen aus Holländisch-Indien durchaus verschieden. Erstere enthalten etwa 7 Prozent von dem angenehm nach Gewürznelken und Muskatnuß riechenden Oele, letztere nur Spuren eines unangenehm dumpfig riechenden Oeles. Das Oel aus Guinearinde besitzt D = 1,04, siedet zwischen 200 und 300° und enthält ungefähr 75 Prozent Eugenol. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Oeles siedet bei 210 bis 245° und enthält u. a. auch Safrol.

Die Mosoirinde von Samoa ist mit der Massoyrinde nicht identisch (Chemiker Zeitung 13, 1889, S. 760).

## 44. Das Kulilawanöl,

(Oleum Culilawan) wird nach Daryk aus der Rinde von Cinnamomum Culilawan Nees gewonnen, indem man dieselbe zerkleinert und mit Wasser anfeuchtet, danach aber der Destillation unterwirft. Das Oel ist bräunlich, besitzt scharfen aromatischen Geschmack und an Kajeput- und Nelkenöl erinnernden Geruch. Es löst sich leicht in Weingeist, wird durch Salpetersäure unter heftiger Reaktion rotbraun gefärbt, schließlich verharzt dagegen durch Schwefelsäure unter mäßiger Erwärmung dunkelbraunrot gefärbt. Eine Verwendung findet das Oel fast gar nicht (Mierzinski).

## 45. Das Kuromojiöl.

Das Holz des in Japan sehr verbreiteten Strauches Lindera sericea Bl., Familie der Lauraceen, enthält ein ätherisches Oel, welches seines, balsamisch aromatischen Geruches wegen, — an Linaloëöl erinnernd, aber feiner —, schnell beliebt geworden ist. Nach der schwärzlichen Farbe der Rinde heißt der Strauch in Japan Kuro-moji (ein anderer mit weißgrauer Rinde führt den Namen Shiromoji). Um das weiße Mark lagert ein grauweißes, seidenglänzendes, angenehm

riechendes Holz, welches auf dem Querschnitt feine Markstrahlen, deutliche Jahresringe und sehr feine Poren zeigt. Dieses Holz ist der Träger des ätherischen Oeles. (Berichte von Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452. — April 1890, S. 26). Nach Poleck ist das Oel dunkelgelb, besitzt D = 0,901 und enthält Rechtslimonen, Dipenten, Terpineol und Linkskarvol. Es ist fast inaktiv (Chemik. Ztg. 14, 1890, S. 1675).

## 46. Das Kampheröl.

Oleum Camphorae. Essence de camphre. Oil of camphor.

Vorkommen, Gewinnung. Auf Sumatra (Provinz Baros), zum Teil auch auf Borneo wächst der Sumatrakampherbaum Dryobalanops Camphora Coolerb., der im Alter in Höhlungen den Borneokampher $C_{10}H_{18}O$ fertig gebildet enthält (siehe S. 127), während alle Teile der jüngeren Bäume, die Zweige und Blätter derselben u. s. w. das Kampheröl enthalten. Ebenso kann man aus dem in China und Japan einheimischem gewöhnlichen Kampherbaum (Camphora officinarum Nees = Laurus Camphora L.) neben dem gewöhnlichen Kampher $C_{10}H_{16}O$ (siehe S. 132) das gewöhnlich sogenannte japanesische Kampheröl darstellen. Ueber die Gewinnung beider Oele liegen ziemlich umfängliche Mitteilungen vor.

Japanesisches Kampheröl. Hierüber hat besonders H. Oishi einen interessanten Bericht geliefert (Chemical News 50, 1884, p. 275). Der gemeine Kampherbaum heißt in Japan Kusu-no-ki und wächst auf den Inseln Shikoku und Kiushiu, ferner in Kishiu an den südlichen Seeküsten. Am reichsten an Kampher sind alle Bäume von vielleicht 100 Jahren. Diese werden dann zur Gewinnung des Kamphers und Oels verwendet. Man zerkleinert ihre Zweige und Aeste, wie ihr Holz und füllt die Stücke auf den falschen Boden eines Fasses, welches über einem mit direkter Feuerung geheiztem Wasserbade steht. Der Wasserdampf durchstreicht das Faß und reißt die Dämpfe des Kamphers und Oels mit sich. Dieselben streichen dann vom Deckel des Fasses aus durch ein Bambusrohr nach dem Verdichter. Der Kondensator besteht aus einem hölzernen Trog, welcher von einem zweiten Troge mit dem Kühlwasser umgeben ist, und besitzt eine Anzahl senkrechter Wände, die abwechselnd links und rechts offen sind, so daß die Dämpfe aus dem Destillationsgefäße von einem zum anderen Ende des Verdichters einen langen Weg zurücklegen müssen. Das Wasser des Kühltrogs wird ununterbrochen erneuert. Die unverdichteten Dämpfe entweichen durch ein Rohr, welches am Ende des Kondensators angebracht ist, in die Luft. Jede Destillation dauert 20 Stunden. Zu Beginn der Arbeit häuft sich eine halbflüssige Mischung aus Kampher und Oel zwischen den Wänden des Kondensators an und schwimmt auf dem verdichteten Wasser; später geht mehr Kampher allein über. Im Sommer gibt eine Beschickung von 120 kg Holz 2 bis 4 kg festen Kampher und 1,8 l Oel, im Winter 3 kg Kampher und 0,5 bis 0,7 l Oel. Der Verdichter wird aller 5 bis 10 Tage entleert. Das Oel sah man früher als wertlos an; jetzt wird es in großen Mengen gewonnen. Das rohe Oel kommt in eiserne Kessel mit Deckel; letztere trägt den Einfülltrichter und das Dampfableitungsrohr. Man heizt den Kessel an und läßt die Dämpfe des Oels durch Kühlschlangen und aus diesen in ein Gefäß fließen, welches man nochmals stark abkühlt. Hierbei scheidet sich die Hauptmasse des noch gelösten Kamphers ab. Man filtriert nun durch einen Filtersack und preßt den Rückstand aus. Das

Filtrat enthält immer noch gewisse Mengen Kampher gelöst, weshalb man es mit einer frischen Menge Oel vermischt nochmals destilliert. Man erhält so aus 173 kg rohem Oel 36 bis 45 kg festen Kampher und 92 bis 137 kg gereinigtes japanesisches Kampheröl.

Sumatrakampheröl wird nach A. Lallemand (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 193) gewonnen, indem man Einschnitte in die Rinde des Baumes macht und das ausfließende Oel sammelt oder indem man zerkleinerte Teile des Baumes mit Wasser auskocht.

Von den beiden Kampherölen hat das japanesische deshalb eine ziemliche Bedeutung bekommen, weil es von der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig zur Gewinnung des Safrols benutzt wird. Das von Safrol befreite japanesische Kampheröl kommt alsdann in den Handel.

## Japanesisches Kampheröl.

Physikalische Eigenschaften. Lallemand beschreibt das japanesische Kampheröl als fast farblose leichte Flüssigkeit von starkem Geruche nach gewöhnlichem Kampher und starkem Drehungsvermögen nach rechts. Nach Oishi ist das gereinigte japanesische Kampheröl farblos, brennt mit einer hellen rauchenden Flamme (wird von den ärmeren Volksklassen Japans als Leuchtöl verwendet) und gleicht in seinem Geruch wie Geschmack dem gewöhnlichen Kampher. Die Dichte des rohen Oels beträgt 0,959 bei 15°, die des gereinigten 0,895. Das Oel verändert sich in der Luft, wobei es sich gelb färbt. Es löst manche Harze, trocknende Oele, Asphalt, Schwefel u. s. w.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach A. Lallemand (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 196) beginnt das Kampheröl bei 180° zu sieden, worauf der Siedepunkt bis 205° steigt und hier stehen bleibt. Bei dieser Temperatur geht fast nur gewöhnlicher Kampher $C_{10}H_{16}O$ über. Der bei niedriger Temperatur abdestillierte Anteil siedet nach der Rektifikation genau bei 180°, ist stark rechtsdrehend und gleicht sehr dem Citronenöl. Er bildet mit Salzsäure ein bei 42° schmelzendes Chlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$, ist also ein Terpen $C_{10}H_{16}$, unzweifelhaft Dipenten. Oishi stellte fest, daß bei der fraktionierten Destillation 12 Prozent bei 35 bis 150°; 38,3 Prozent bei 150 bis 168°; 38,1 Prozent bei 168 bis 174°; 21,8 Prozent bei 174 bis 176° übergingen; bei 198° blieben noch 25 Prozent Rückstand. Zwischen 178 bis 180° erhielt man einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ aus der Reihe der Terpene $C_nH_{2n-4}$, zwischen 180 und 185° gewöhnlichen Kampher $C_{10}H_{16}O$ oder Isomere davon. Somit scheint das japanesische Kampheröl aus Kampher $C_{10}H_{16}O$ und dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ zu bestehen. — H. Yoshida (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1580) fand, daß Kampheröl ein Gemisch aus zwei Terpenen mit Kamphorogenol $C_{10}H_{18}O_2$ sei. Von den beiden Terpenen siedet eines bei 156° und ist identisch mit dem Terpen des französischen Terpentinöles, ist mithin Links-pinen. Das andere Terpen siedet bei 172 bis 173° und dürfte Limonen sein. Das Kamphorogenol $C_{10}H_{18}O_2$ ist der Hauptbestandteil des Oeles (50 Prozent), eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, welcher kampherähnlich, aber milder ist. Die Dichte beträgt 0,9794 bei 20°, das Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 29,6°$, der Siedepunkt 212 bis 213°. In Wasser ist Kamphorogenol unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen. Durch Hitze bei Gegenwart von Luft oder Oxydationsmittel wird das Kamphorogenol in Kampher verwandelt. Wahrscheinlich ist es ein Kampherhydrat $C_{10}H_{16}OH_2O$ und die Quelle für den im Oele sich findenden Kampher. — O. Wallach (1885) fand, wie schon erwähnt, in dem zwischen 180 und 185° siedenden Anteile des Kampheröles Dipenten, was den Angaben von Oishi wider-

spricht. — Durch die Firma Schimmel & Komp. wurden die Untersuchungen Yoshidas nachgeprüft, wobei sich herausstellte, daß der bei 212° und höher siedende Anteil des Oeles kein Kamphorogenol, dagegen stets gewöhnlichen Kampher $C_{10}H_{16}O$, Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ und einem bei 230° siedenden noch nicht näher untersuchten Körper enthält. Wahrscheinlich hat Yoshida kein gewöhnliches japanesisches Kampheröl unter den Händen gehabt. In sehr geringen Mengen wurde auch Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ im Kampheröl aufgefunden (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419). Das Safrol wird von der genannten Leipziger Firma im großen aus Kampheröl gewonnen, wobei sich als Nebenprodukt das leichte und das schwere Kampheröl des Handels ergeben, worüber weiter unten berichtet wird. C. T. Kingzett untersuchte die Veränderungen, welche Kampheröl bei der Oxydation erleidet (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 472) und fand, daß bei trockener Oxydation zuerst „löslicher Kampher" $C_{10}H_{18}O_3$ entsteht, welcher bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Kamphorogenol $C_{10}H_{18}O_2$ oder Isomere dieser Verbindung übergeht. Das Wasser enthält alsdann 2 bis 7,5 Prozent löslichen Kampher, 1 bis 4 Prozent Wasserstoffsuperoxyd und geringe Mengen eines thymolähnlichen Körpers $C_{10}H_{14}O$ (?). Infolge eines Einspruchs von H. Yoshida gab aber bald darauf Kingzett zu, daß Kamphorogenol nur eine Lösung von Kampher im Kampheröl sei (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1098, 1363).

Ehe nun die weiter im Kampheröl gefundenen Bestandteile aufgeführt werden können, müssen das leichte und schwere Kampheröl von Schimmel & Komp. eine Besprechung finden. Wie schon erwähnt, stellt die genannte Firma seit 1884 aus dem Kampheröl Safrol dar. Wiewohl über das hierbei verfolgte Verfahren nichts näheres bekannt ist, scheint doch zuerst ein größerer Anteil des Kampheröls abdestilliert zu werden. Dies ist das leichte Kampheröl der Firma. Dasselbe siedet um 175° und enthält in seinen niedrig siedenden Anteilen Cineol $C_{10}H_{18}O$ (5 bis 6 Prozent vom leichten Oele), ferner Terpene und wahrscheinlich auch Terpineol $C_{10}H_{17}OH$. Die höher siedenden Anteile des Kampheröls bilden das schwere Kampheröl (Siedepunkt 240 bis 270°), worin Kampher, Safrol, Eugenol, Sesquiterpen und wahrscheinlich auch Terpineol sich finden (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 499, 1345. — 13, 1889, S. 451).

Sonach gehört das Kampheröl zu den zusammengesetztesten ätherischen Oelen, welche wir kennen, insofern als Bestandteile desselben vier Kohlenwasserstoffe und fünf sauerstoffhaltige Körper zu nennen sind, nämlich:

Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 158 bis 162°); Limonen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 172 bis 173°) oder Phellandren $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 170°); Dipenten $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 180°); Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedepunkt 274°) als Terpene.

Cineol $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 176°); Kampher $C_{10}H_{16}O$ (Siedepunkt 204°); wahrscheinlich Terpineol $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 215 bis 218°); Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ (Siedepunkt 232°); Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (Siedepunkt 248°) als sauerstoffhaltige Körper.

Ueber die Mischungsverhältnisse dieser neun Körper ist nichts näheres bekannt.

Endlich seien noch einige chemische Reaktionen des Kampheröles erwähnt, welche Oishi aufführt. Durch Chlorwasserstoff wird das Oel in eine obere klare und eine untere trübe Schicht geteilt. Salpetersäure liefert in der Kälte eine obere gelbe und eine untere farblose Schicht; in der Wärme entsteht dagegen eine rötliche Flüssigkeit, welche sich nach und nach in zwei Schichten sondert; das Oel ist hierbei oxydiert worden. Schwefelsäure entzieht dem Oele die Elemente des Wassers und verwandelt es in eine terpentinähnliche Flüssigkeit; im Ueberschuß der Säure verkohlt jedoch das Kampheröl. Leitet man Chlor in langsamem Strome in das Oel,

so findet Absorption unter Entbindung von HCl statt; das Oel färbt sich gelb. Durch einen Ueberschuß von Chlor wird es klebrig. Brom wirkt ähnlich, liefert aber im Ueberschusse angewendet eine rote amorphe Substanz. Jod wird in der Kälte gelöst und färbt beim Erwärmen das Kampheröl rot. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich dann eine halbfeste Masse aus.

Verwendung. Nach Oishi wird das Oel als Lösungsmittel für Harze und trocknende Oele in der Firnisfabrikation benutzt. Eine Lösung von palmitinsaurer Thonerde im Kampheröl dient zum Wasserdichtmachen von Papier. In China wird es als Brennöl verwendet, während sein Ruß zur Herstellung der feinsten chinesischen Tusche benutzt wird. In Amerika verfälscht man in großen Massen das Sassafrasöl mit japanesischem Kampheröl.

Das leichte und schwere Kampheröl von Schimmel & Komp.

Ueber Abstammung, Gewinnung und Zusammensetzung beider Destillate des japanesischen Kampheröls ist bereits oben (S. 245) berichtet worden; hier müssen bloß physikalische Eigenschaften und Verwendung noch besonders besprochen werden.

Das leichte Kampheröl besitzt D = 0,895 bis 0,92 und siedet bei 175°. Sein Entflammungspunkt bei 763 mm Druck liegt bei 44,5°, so daß man es als schwer entzündlich bezeichnen kann. Es ist eine farblose Flüssigkeit. In den Handel wurde es als Terpentinölersatz gebracht, wozu es sich recht wohl eignet, zumal es billiger als Terpentinöl ist (1 Faß von 100 kg kostete 1886 nur 28, 1890 dagegen 46 Mark). In den Lack- und Firnisfabriken wird das Oel zum Vermischen mit Leinölfirnis, wie zum Lösen von Harz, besonders Kopal, benutzt. In den Druckereien benutzt man es zum Reinigen von Platten und Lettern, da es auch solchen Schmutz mit Leichtigkeit beseitigt, welchen Terpentinöl nur schwer löst. Weiter wird es angewendet, um schlechten Talg und anderen stark riechenden Fetten den Geruch zu nehmen; ebenso deckt es den Geruch von mit Benzin extrahiertem Knochenfett. Wird so behandeltes Fett verseift, so riecht die erhaltene Seife nach Kampheröl; man soll auf 100 kg Seife etwa 2 bis 3 kg Kampheröl rechnen. Auch zur Denaturierung von Spiritus dürfte es sich eignen, worüber in der Schweiz Versuche angestellt worden sind. (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1306. — 10, 1886, S. 419. — 11, 1887, S. 449. — 12, 1888, S. 1345. — 13, 1889, S. 451, 1357.) Nach R. Kayser ist das leichte Kampheröl das beste Lösungsmittel für Kautschuk; 1 l des Oels löst 30 g besten Parakautschuk auf. Nachdem die Lösung durch Leinwand gepreßt worden ist, kann man sie ohne Trübung mit Terpentinöl, Terpentinlack und Kopallack versetzen (Chem. Centralbl. 60, 2, 1889, S. 430). Um allen Ansprüchen genügen zu können, haben Schimmel & Komp. seit März 1889 zur Destillation des rohen Kampheröls einen Kolonnenapparat von 40000 l Inhalt in Betrieb, dessen Beschickung 1000 Kisten rohen Oeles entspricht.

Das schwere Kampheröl besitzt die Dichte 0,96 bis 0,97 und siedet zwischen 240 bis 270°. Es ist lichtgrün gefärbt, hat angenehm milden gewürzigen Geruch und löst sich in jedem Verhältnisse in 95prozentigem Sprit. Mit fetten und Mineralölen mischt es sich leicht. (Chem. Ztg. 11, 1887, S. 449. — 13, 1889, S. 1357.) Es ist schwer entzündlich, wirkt antiseptisch, löst Harze und bewährte sich als Lackzusatz, sowie zur Parfümierung von Fetten, Schmierölen u. s. w. 100 kg kosten 26 Mark (Schimmel, Bericht Okt. 1890).

### Das Sumatra- oder Borneokampheröl.

Das rohe Borneokampheröl (Abstammung und Gewinnung siehe S. 243, 244) ist eine rötliche, etwas zähflüssige stark und balsamisch riechende Flüssigkeit, welche den polarisierten Lichtstrahl wenig nach rechts ablenkt. Seine Dichte ist 0,945; seine Zusammensetzung soll nach Martius der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entsprechen; nach Mulder (Journ. f. prakt. Chemie 17, 1839, S. 196) Gerhard und Pelouze soll das Sumatrakampheröl dagegen eine Mischung von Terpen und Kampher sein (Husemann). A. Lallemand hat das Oel neuerdings näher untersucht (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 193). Das Oel kommt gegen 180° ins Sieden, worauf der Siedepunkt rasch bis 255° steigt. Jetzt fängt lebhaftere Destillation an. Bei 300° ist noch etwa die Hälfte des Oeles im Rückstand, welcher beim Erkalten ein dunkelrotes, brüchiges Harz bildet. — Das Destillat wurde hierauf durch Fraktionierung unter vermindertem Drucke in zwei Anteile zerlegt. Der erste und kleinere siedet bei 180 bis 190°. Bei 180° geht eine stärker rechtsdrehende farblose Flüssigkeit mit D = 0,86 bei 15° über. Bei 190° erhält man ein ebenfalls farbloses Destillat, welches jedoch höhere Dichte und schwächeres Drehungsvermögen besitzt. Beide Unterfraktionen geben einen geringen Betrag eines festen Chlorhydrats $C_{10}H_{16}$, HCl; somit enthalten sie Terpene $C_{10}H_{16}$. — Die zweite Fraktion siedet zwischen 225 bis 270°, ist zähflüssig, nur in absolutem Alkohol etwas löslich und stark oxydabel. Die verharzte Fraktion besitzt einen stark balsamischen Geruch. Wird diese Fraktion in Unterfraktionen zerlegt, so bekommt man Destillate mit Dichten zwischen 0,9 und 0,921 bei 20°, von denen die ersten schwach linksdrehend, die späteren bis 265° rechtsdrehend, endlich die um 270° erhaltenen inaktiv sind. Die Hauptmasse geht bei 260° über. Mit Salzsäure erwärmt sich die Fraktion 225 bis 270°, wird rot und erstarrt nach einigen Tagen. Dies gereinigte Chlorhydrat besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, 2HCl, bildet farblose glänzende vierseitige Prismen, ist in Alkohol wenig, in Aether ziemlich löslich und in Lösung stets linksdrehend. Mit alkoholischer Kalilauge kann man das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ ausscheiden, welches linksdrehend ist, D = 0,9 bei 25° besitzt und bei 260° siedet. Dieses Sesquiterpen dürfte nach alledem mit jenem des Kubeben-, Patschuli- und Radiöles identisch sein. — Der Destillationsrückstand des Kampheröles macht die Hauptmasse aus. Derselbe ist neutral, wird bei 100° weich und zähe, schmilzt aber erst in hoher Temperatur und behält dabei die blutrote Farbe bei. In absolutem Alkohol löst sich dagegen der Farbstoff nicht mit auf; die Lösung ist stark rechtsdrehend und die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_{23}O$ (81,32 Prozent C; 11,03 Prozent H; 7,65 Prozent O). — Dagegen war in dem Borneokampheröl kein Borneol nachweisbar.

Die Zusammensetzung des Oeles wäre also: Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 180 bis 190°; rechtsdrehend; Dichte = 0,86); Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedepunkt um 260°; Dichte 0,9 bis 0,921; linksdrehend); sauerstoffhaltiger Körper $C_{14}H_{23}O$ (von unbekannter Beschaffenheit). — Eine Verwendung findet das Sumatrakampheröl nicht.

### 47. Das Orodaphne- oder kalifornische Lorbeeröl.

Bereits Heamy berichtet, daß er aus den Blättern von Orodaphne Californica 4 Prozent ätherisches Oel erhalten habe (Husemann). Neuerdings macht J. M. Stillmann ausführlichere Mitteilungen über die Pflanze und das daraus gewonnene Oel (Berl. Ber. 13, 1880, S. 629). Der sogen. California Baytree hat die folgenden botanischen Namen: Orodaphne Californica, Laurus oder Tetranthera oder Umbellaria Californica. Der schöne große immergrüne Baum wächst sehr häufig in den Thälern der Küstengebirge Kaliforniens. Sein Holz wird als California Laurel hauptsächlich zur Herstellung feinerer Möbel benutzt, während die Blätter ein ätherisches Oel enthalten. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man aus den Blättern 2,3 bis 2,67 Prozent des Oeles. Dasselbe ist hellgelb, dünnflüssig, klar, luftbeständig und von sehr angenehmem aromatischem Geruche, wenn man es in gehöriger Verdünnung einatmet, während es bei zu kräftigem Einatmen die Schleimhäute angreift und zu Thränen reizt. Die Dichte ist 0,94 bei 11°. Das Oel liefert zwei Hauptfraktionen: 167 bis 168° und 215

bis 216°; ein Teil des Oeles siedet bis 260°. Während Heamy in dem Oele einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff von D = 0,894; weiter einen sauerstoffhaltigen Körper, der bei 210° siedet und D = 0,96 besitzt; und endlich einen bei 240° siedenden Körper mit D = 0,934 in dem Oele aufgefunden hatte, fand Stillmann in der Fraktion 167 bis 168° Terpinol $C_{20}H_{32}$, $H_2O$, eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit; und in der Fraktion 215 bis 216° Umbellol $C_8H_{12}O$, eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von angenehmem, in konzentrierter Form zu Thränen reizendem Geruche, welche wenig flüchtig war, in konzentrierter Schwefelsäure sich blutrot auflöste, dann schwärzte und durch Natrium oder Salpetersäure heftig angegriffen wurde.

## 48. Das Spicewoodöl.

Unter diesem Namen bringen Fritzsche Brothers in New-York ein Oel in den Handel, welches aus den Zweigen von Laurus Benzoïn L. = Benzoïn odoriferum Nees, eines in Nordamerika einheimischen Strauches durch Destillation gewonnen wurde. Das Oel riecht charakteristisch, etwas nach Wintergrün-, ein wenig auch nach Ylang-Ylangöl. Das Oel scheint in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen zu bestehen; doch sind auch 9 bis 10 Prozent Salicylsäuremethylester darin enthalten. Das Spicewoodöl ist zu Parfümeriezwecken geeignet (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326). Oel aus verschiedenen Teilen der Pflanze riecht ganz verschieden. D = 0,855 bis 0,923; Siedepunkt 160 bis 300 (Schimmel, Bericht Okt. 1890).

## 49. Das Parakotorindenöl.

Die unter dem Namen „Parakotorinde“ in den Handel kommende Droque scheint die Rinde einer Lauracee zu sein, welche in Bolivia am Flusse Mapiri wächst. Sie enthält neben anderen Stoffen ein ätherisches Oel, welches J. Jobst und O. Hesse (Liebigs Annalen 199, 1879, S. 17, 20, 75) näher untersucht haben. Das Oel wurde durch Destillation der Rinde mit überhitztem Wasserdampf oder durch Extraktion mit Aether gewonnen, ist farblos, neutral, von angenehmem Geruche, der Dichte 0,9275 bei 15° und dem Siedepunkte 78 bis 250°. Das Parakotorindenöl ist schwach linksdrehend. Es wurden darin 2 Kohlenwasserstoffe und drei sauerstoffhaltige Körper aufgefunden, nämlich: $\alpha$-Parakoten durchdringend aromatisch nach Bittermandel- und Terpentinöl riechend, mit 160° Siedepunkt der Dichte 0,8727, $[\alpha]_D = + 9,34°$ und der Formel $C_{12}H_{18}$; ferner $\beta$-Parakoten, mit schwachem angenehmem Geruch, bei 170 bis 172° siedend, mit D = 0,8846, $[\alpha]_D = -0,63$ und Formel $C_{11}H_{18}$; $\alpha$-Parakotol, vom Siedepunkt 220 bis 222° und der Dichte 0,9262 bei 15°, $[\alpha]_D = -11,87°$, Formel $C_{15}H_{24}O$; $\beta$-Parakotol, Siedepunkt 236°, Dichte = 0,9526 bei 15°, $[\alpha]_D = -5,98°$, Formel $C_{28}H_{40}O_2$; endlich $\gamma$-Parakotol, Siedepunkt 240 bis 242°, D = 0,965 bei 15°, $[\alpha]_D = -0,52°$ und Formel $C_{28}H_{40}O_2$. Das $\alpha$-Kotol erinnert einigermaßen an Kubebenöl; es ist wahrscheinlich die Muttersubstanz für $\beta$- und $\gamma$-Kotol, welche durch Oxydation aus ersteren unter Bildung von Wasser und Ameisensäure entstehen.

## 50. Das Muskatblüten- oder Macisöl.

Oleum Macis. Essence de macis. Mace oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Muskatnußbaum (Myristica fragrans Houtt. = Myristica moschata Thunbg.) ist auf den Molukken einheimisch, wird aber zur Zeit auch in anderen Tropenländern gezogen. Die Frucht des Baumes besteht aus einer harten Steinschale, auf welche eine lederartige Haut (Samenmantel, Arillus), die sogenannte Muskatblüte, folgt. Letztere umfaßt eine dritte innere Schale und öffnet sich netzartig in dem Maße wie der Samen wächst. Die dritte Schale ist hart, dünn und geruchlos und umschließt den mit grünlicher Samenhaut versehenen Samen der Frucht. Die Samenkerne selbst kommen als Muskatnüsse

in den Handel. — Die frische Muskatblüte sieht rot aus; beim Trocknen wird sie gelb und kommt so in den Handel. Sie enthält noch fettes Oel, welches man durch Auspressen gewinnen kann. — Die besten Muskatbaumanpflanzungen befinden sich auf den Bandainseln; dort sind schon seit 250 Jahren die Bäume angepflanzt und gepflegt worden. Außer auf den Molukken wird der Baum in Ost- und Westindien, in Brasilien u. s. w. kultiviert. (Hirzel, Maier.) — Die Gewinnung des Macisöls wird durch Destillation der vom fetten Oele befreiten Muskatblüte mit Wasser gewonnen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 7,7 Prozent Oel, so daß also die Muskatblüte zu den ölreichsten Pflanzenteilen gehört.

Physikalische Eigenschaften. Das Muskatblütenöl ist wasserhell bis blaßgelb und wird bei langer Aufbewahrung gelbrot. Es ist etwas dicklich und besitzt einen angenehmen Geruch nach Muskatblüte und brennend gewürzhaftem Geschmack. Die Dichte beträgt nach Maier 0,9266 bis 0,947, nach Williams 0,886 bis 0,90 bei 15,55°, nach Semmler 0,9309 bei 14°. Der Siedepunkt liegt nach Maier bei 190 bis 200°, nach Williams bei 174,5° C. Das Oel löst sich in 5 Teilen Weingeist, leicht in Alkohol. Aelteres Oel ist spezifisch schwerer als frisch bereitetes; ersteres rötet Lackmus. Das Oel ist rechtsdrehend (+ 18,8°). Das Oel aus frischer Muskatblüte riecht weit lieblicher, als das aus getrockneter Macis gewonnene.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Mulder (Journ. f. prakt. Chemie 17, 1839, S. 102) besteht das Oel aus einem niedriger siedenden Oele und dem Macisstearopten $C_{15}H_{31}O_5$ (62,315 Prozent C; 10,54 Prozent H; 27,145 Prozent O). Letzteres bildet brüchige, in weißen Halbkugeln gruppierte, nach dem Oele riechende Krystalle, welche sich bei 112° in weißen Nadeln verflüchtigen und sich in kochendem Wasser leicht lösen. Wallach fand 1885 im Macisöl Pinen, im erhitzten Oele Dipenten und stellte 1889 weiter fest, daß die bis 165° übergehende, sehr bedeutende Fraktion von D = 0,854 bei 20° Pinen enthält. Merkwürdigerweise ist diese Fraktion fast inaktiv, also wahrscheinlich aus sich neutralisierenden Mengen von Rechts- und Linkspinen gemischt. Der zwischen 175 bis 180° siedende Anteil enthält Dipenten, während die höher siedenden, rechtsdrehenden Anteile nicht näher untersucht wurden. Nach F. W. Semmler besteht das Oel aus: 53 Prozent Terpenen, 15 Prozent eines Gemisches aus Terpen und Myristikol $C_{10}H_{16}O$, 9 Prozent Myristikol und Myristinsäure und 22 Prozent Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$. Letzteres ist ein fester, bei 30° schmelzender, esterartiger Körper. (Berl. Ber. 23, 1890, S. 1803.)

Da übrigens nach Ansicht vieler Chemiker das Macisöl chemisch mit dem Muskatnußöl identisch ist, so wolle man die über die Zusammensetzung des letzteren gegebene Mitteilungen vergleichen.

Das Muskatblütenöl geht mit Jod eine heftige Reaktion ein und nimmt nach Williams 221 bis 224 Prozent Jod auf. Auch absorbiert es 0,67 bis 0,85 Prozent Aetzkali. Durch Salpetersäure wird es in der Kälte rötlich gefärbt, beim Erwärmen unter heftiger Reaktion in ein weiches, gelblichbraunes Harz verwandelt. Schwefelsäure färbt das Oel unter Verdickung bräunlichrot, alkoholisches Eisenchlorid smaragdgrün.

Verfälschungen, Anwendung. Oft sind schon die Muskatblüten, welche in den europäischen Handel kommen, von den Chinesen einmal mit Alkohol ausgezogen worden, daher sie dann nur geringen Ertrag (4 Prozent) geben. Es ist überhaupt schwierig, ein gutes Rohmaterial zu erhalten; der Export vom im Auslande gewonnenen Oele (hauptsächlich von Singapore aus) nimmt aber ab. Verfälscht wird das Oel mit Alkohol, fremden ätherischen Oelen, Petroleum u. s. w. Verwendung findet es zum Parfümieren

von Seifen, bei der Bereitung von Likören, zur Darstellung von Ausbruchweinen (Askinson), zu Einreibungen, sowie innerlich als Mittel gegen Gallensteine (Maier).

### 51. Das Muskatnußöl.

Oleum nucistae aethereae, nucis moschatae destillatum. Essence de muscade. Essential oil of nutmeg.

Abstammung, Gewinnung. Die Muskatnuß, der Samen des Muskatbaumes (vergl. Macisöl) enthält ein fettes und ein ätherisches Oel. Letzteres gewinnt man hauptsächlich aus den geringeren oder gebrochenen Samen, welche nicht geeignet sind, direkt als Gewürz verkauft zu werden. Man zerkleinert diesen Samen und treibt das Oel mit Wasserdampf ab, worauf aus den Rückständen noch durch Pressung das fette Oel gewonnen wird. So erhält man 5 bis 6 Prozent flüchtiges Oel. Nach Cloëz (Comptes rendus 58, 1864, p. 133) fällt der Ertrag jedoch beträchtlich besser aus, wenn man die Samen mit Schwefelkohlenstoff oder Aether extrahiert. Hierbei bekommt man allerdings auch das Fett in Lösung (die feste Muskatbutter); man muß daher nach dem Abdunsten des Extraktionsmittels noch den Rückstand mit Wasserdämpfen abtreiben.

Physikalische Eigenschaften. Das Muskatnußöl ist farblos oder blaßgelb, ziemlich dünnflüssig und von gleichzeitig muskatnuß- und kampherartigem Geruch, sowie stechend scharfem Geschmack. Seine Dichte wird zu 0,8826 bis 0,948, von Williams zu 0,883 bis 0,898 bei 15,55° angegeben. Nach letzterem siedet es bei 171 bis 172° C. An der Luft färbt es sich dunkler und scheidet Krystalle aus. Durch Schütteln mit Wasser scheidet es sich in zwei Oele, von welchen das flüchtiger, gewürzhafter riechende obenauf schwimmt, das schwerere, butterähnliche zu Boden sinkt. Nach Mierzinski (Riechstoffe) geht bei der Destillation zuerst das schwerere Oel über und sinkt zu Boden, veranlaßt aber auch das dann folgende leichtere Oel zum Untersinken im Wasser. Muskatnußöl ist in 5 Teilen Weingeist löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die beiden Oele, welche aus Muskatnußöl durch Wasser ausgeschieden werden, hat zuerst Mulder untersucht; das leichte ist nach ihm ein Kohlenwasserstoff, das schwere ein sauerstoffhaltiger Körper. J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie 1863. S. 545) führt an, das Muskatnußöl enthalte eine dem Karven (d. i. Limonen) ähnlichen Kohlenwasserstoff und einen sauerstoffhaltigen Körper von der Dichte 0,9466 und dem Siedepunkt 224°. — J. Cloëz (Compt. rend. 58, 1864, S. 133) untersuchte das durch Extraktion gewonnene Oel näher. Dasselbe beginnt bei 160° zu sieden, worauf der Siedepunkt rasch bis 168° steigt und einige Zeit hierbei verbleibt, worauf weiteres Anwachsen bis 210° stattfindet. Noch unter 175° destillieren 95 Prozent des Oels ab. Wird das Destillat in der Kälte mit einigen Stücken Aetzkali zusammengebracht und dann über Natrium destilliert, so erhält man eine ungefärbte, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche noch bei —18° nicht erstarrt. Die Dichte derselben beträgt 0,8533 bei 15°, der Siedepunkt 165°, $[\alpha]_D = -13,5°$. Die Flüssigkeit riecht nach Muskatnuß, im verdünnten Zustande aber nach Citronenöl. Ihr Geschmack ist scharf und brennend und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. An der Luft absorbiert sie langsam Sauerstoff und wird dickflüssig. Brom und Chlor greifen den Kohlenwasserstoff unter Abspaltung von HCl an und verwandeln ihn in eine klebrige Masse. In der Kälte nimmt er Chlorwasserstoff auf und verwandelt sich in ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}$, HCl, welches bei 194° siedet, D = 0,9827 bei 15° besitzt, inaktiv ist und etwa wie „künstlicher Kampher"

riecht. Der Kohlenwasserstoff ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich und liefert in alkoholischer Lösung bei Behandlung mit Salpetersäure kein krystallisierbares Terpenhydrat. Welcher Kohlenwasserstoff hier vorliegt, läßt sich nach den gemachten Angaben schwer entscheiden. — Weiter hat J. H. Gladstone den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Oels, den er Myristikol nennt, näher untersucht (Chem. News 24, 1871, p. 283, Jahresb. d. Chemie 1872, S. 813) und gefunden, daß derselbe bei 20° die Dichte 0,9466 hat, bei 224° siedet (beides schon oben angeführt), den Brechungsindex 1,4848 für A bei 20°, das Refraktionsäquivalent 51,21 und die Cirkularpolarisation +31° besitzt. — Die Arbeiten von Wright (Chemical News 27, 1873, p. 82) zeigen, daß bei 163 bis 164° ungefähr 70 Prozent des Oels abdestillieren, welche Fraktion aus Terpen mit Spuren von Cymol besteht. Bei 173 bis 179° gehen weitere 15 Prozent des Rohöls über, in denen dieselben Bestandteile gefunden wurden. Bei 212 bis 218° erhält man einen flüssigen Kampher $C_{10}H_{16}O$, während das Destillat von 260 bis 280° flüssige Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}O_2)n$ enthält. Endlich bleiben bei 300° noch etwa 2 Prozent des Oels im Rückstand und zwar in Gestalt eines Harzes von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_5$. Der bei 212 bis 218° siedende Kampher ist mit dem Myristikol von Gladstone identisch; derselbe polymerisiert sich bei wiederholter Destillation und liefert mit wasserentziehenden Agentien Cymol $C_{10}H_{14}$. — Endlich hat Flückiger das Stearopten des Muskatnußöls untersucht, welches sich beim Stehen ausscheidet und Myristicin genannt wird; es ist dies derselbe Körper, welchen auch Macisöl bei längerem Stehen ausscheidet und der von Mulder zuerst beobachtet, von Koller nicht gefunden, aber von John und von Semmler aufs neue beschrieben worden war. Das Myristicin ist aus Alkohol umkrystallisiert nach älteren Angaben ein bei 54° schmelzender, in Eisessig löslicher Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{18}O$; über die abweichenden Angaben Semmlers vergl. bei Macisöl S. 249.

Aus alledem geht nun als Zusammensetzung des Muskatnußöls hervor: wenig Cymol $C_{10}H_{14}$; hauptsächlich Terpen $C_{10}H_{16}$ (70 Prozent; Siedepunkt ungefähr 165°, D = 0,8533 bei 15°, linksdrehend, liefert ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welches bei 194° siedet), ferner ein zweites Terpen $C_{10}H_{16}$ in geringerem Betrage (15 Prozent; Siedepunkt 173 bis 179°); dann Myristikol $C_{10}H_{16}O$; endlich ein Harz $C_{40}H_{56}O_5$ (2 Prozent; bei 300° noch nicht flüchtig) und Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Die Jodabsorption des Mußkatnußöles beträgt nach Williams 202 bis 206, die Aetzkaliabsorption 0,19 bis 0,35 Prozent. In seinen chemischen Reaktionen gleicht es dem Macisöle.

Verfälschungen, Verwendung. Verfälscht wird Muskatnußöl mit denselben Zusätzen wie das Macisöl; auch findet es dieselben Anwendungen. Innerlich angewendet wirkt es erregend und stärkend, besonders auf die Nerven und den Magen. In größeren Dosen wirkt es giftig. Auf der Haut erzeugt es Brennen und Rötung, fast wie Senföl.

## 52. Das Ylang-Ylang- oder Kanangaöl.

Oleum Anonae. Essence d'Ylang-Ylang. Ylang-Ylang-Oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Blüten des in ganz Südasien verbreiteten, meist jedoch kultivierten Baumes Cananga odorata Hookfil et Thomsen (Familie der Anonaceen) liefern das Ylang Ylangöl. Der Baum wächst hauptsächlich auf den Philippinen und heißt auf malayisch Bonga Cananga. Das Oel kam zuerst 1864 in den Handel. Man glaubte, es stamme von einer auf Manila wachsenden Orchidee ab, welche man Anona odoratissima nannte (H. Hlasiwetz, Wagners Jahresb. 19, 1873, S. 701). H. Gal wies aber darauf hin, daß das in Frankreich zuerst Essence d'Alan-gilan ou d'Hilan-Hilang genannte Oel aus den Blüten

eines auf den Antillen und auf Jamaika wachsenden Baumes aus der Familie der Anonaceen entstamme (Compt. rend. 76, 1873, p. 1482), den er Unona odoratissima nennt. Der Baum blüht auf den Philippinen hauptsächlich von März bis Mai; wird er häufig seiner Blüten beraubt, so daß die Fruchtbildung verhindert wird, so blüht er das ganze Jahr hindurch, wenn auch schwächer (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420). Die Blüten besitzen einen ausgezeichneten, an Hyazinten und Narzissen erinnernden Wohlgeruch. — Zur Gewinnung des Oels werden nur die Blüten kultivierter Bäume verwendet, da die Blüten von wilden Bäumen keinen ausgesprochenen Wohlgeruch haben. Man destilliert die Blüten im frischen Zustande mit Wasser. Auch aus halbverwelkten oder beschädigten Blumen wird das Oel erhalten; es fällt alsdann aber minder fein aus. Die Ausbeute an wirklich feinstem Oel von frisch gepflückten Blüten beträgt nur 0,425 bis 0,43 Prozent. Die Ausfuhr von Ylang-Ylangöl aus Manila machte im Jahre 1887 1181 kg aus. Ueberhaupt bildet Ylang-Ylangöl einen Hauptexportartikel Manilas. Leider wird aber Europa mit Oelen von sehr geringer Beschaffenheit überflutet. Bei der Destillation fallen nämlich die ersten leicht flüchtigen Anteile des Oels von unvergleichlich feinerem Geruch aus, als die späteren, welche fade riechen. Gewöhnlich wird nun der Ertrag bis auf 1,2 Prozent getrieben, wodurch die feinen und die schlechten Destillate vermischt werden. Nur die Firma Sartorius begnügt sich mit einem Ertrag von 0,6 Prozent, daher ihr Oel auch die beste Marke des Handels bildet (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397. — 13, 1889, S. 452).

Physikalische Eigenschaften. Das Ylang-Ylangöl ist lichtgelb, von starkem, eigentümlich angenehmem Geruche und aromatischem Geschmacke. Seine Farbe wird von den klimatischen Einflüssen bedingt: Je kälter das Wetter während der Blüte ist, desto heller, leichter und dünnflüssiger ist das Oel, wie auch der Ertrag alsdann der beste ist (Schimmel). Die Dichte wird von Gal zu 0,98 bei 15°, von Schimmel & Komp. zu 0,947 bis 0,974 angegeben. Das Oel ist stark linksdrehend und beginnt bei 160° zu sieden. In Wasser ist das Oel unlöslich, in Alkohol teilweise (zu 75 Prozent), in Aether völlig löslich. Der in Alkohol unlösliche Teil löst sich in Aether und stellt nach Verdunstung des Lösungsmittels eine halbflüssige Masse dar, welche vollständig durchsichtig ist.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach H. Gal, (Compt. rend. 76, 1873, p. 1462) destilliert das Oel rückstandslos zwischen 160 und 300° ab. Von Salpetersäure wird das Oel sehr energisch angegriffen; verdünnt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so scheidet sich ein Harz aus, welches dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoë erhaltenen gleicht. Aldehyde lassen sich in dem Oele nicht nachweisen. Dagegen ruft alkoholische Kalilauge eine teilweise Verseifung hervor. Aus dem verseiften Anteile kann man durch Säuren Benzoësäure $C_6H_5COOH$ ausscheiden. Der unverseifte Rückstand siedet zwischen 170 und 200° und besteht aus einem Gemisch nicht näher untersuchter Alkohole, welche in Wasser unlöslich sind. Sonach ist offenbar ein Benzoësäureester in dem Oele enthalten. Nach F. A. Flückiger (Chemisches Centralblatt [3] 12, 1881, S. 249) scheint allerdings die Menge dieses Esters gering zu sein. Dagegen ist ein Phenol vorhanden, und ebenso beweist (im Gegensatz zu Gal) die geringe Ausscheidung von Krystallen beim Schütteln des Oeles mit $KHSO_3$, daß ein Aldehyd oder Keton zugegen sein muß. Endlich haben Schimmel & Komp. aus den Rückständen von der Rektifikation des Oeles sehr schöne Benzoësäure gewonnen, welche wahrscheinlich im Oele als Ester enthalten ist (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 499). —

Es ist sonach vorläufig bezüglich der Zusammensetzung des Oels nur bekannt, daß in demselben Benzoësäureester, Phenol und Aldehyd oder Keton vorhanden sind; welcher Art diese Körper aber sind, weiß man noch nicht.

Verwendung. Die feinsten Ylang-Ylangöle, welche sehr kostbar sind (1 kg ungefähr 600 Mark), werden vorzüglich zur Herstellung von Taschentuchparfüms benutzt; sie geben nicht bloß einen charakteristischen Geruch, sondern machen auch andere Wohlgerüche andauernder. Minder feine Sorten eignen sich auch für Seifenparfüms, besonders im Gemische mit Linaloëöl.

Anmerkung. Auch die Blüten einer anderen Anonacee, des Burro-Pfeffers (Xylopia longifolia), welche im Distrikte Chirigui von Costa Rica wächst, liefern ein ätherisches Oel, welches noch angenehmer riechen soll, als Ylang-Ylangöl. — Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, daß Schimmel & Komp. in ihren Jahresberichten Ylang-Ylang- und Kanangaöl als zwei verschiedene Oele führen, denen wie es scheint, gleiche Zusammensetzung zukommt. Das Kanangaöl ist billiger und weniger fein es besitzt D = 0,914. Es wird von Indien, auch von Réunion, eingeführt, während das eigentliche Ylangöl von den Philippinen stammt. Nach Piesse (histoire des parfums) dient das minder feine Oel von Michelia Champaca vielfach zum Verfälschen des echten Ylangöles. Endlich ist auf eine neue Drogue hinzuweisen, welche von Samoa eingeführt worden ist, auf die Mosoiblüten, welche wie die Ylangblüten riechen und ebenfalls von Cananga odorata stammen. Besonders interessant ist, daß bei ihnen das Oel zum Teil in Steinzellen abgesondert ist, was zu den Seltenheiten gehört. Die Blüten geben 1,2 Prozent Oel mit D = 0,922 vom Geruch des Kanangaöls. Auch die Rinde des Baumes kommt in den Handel (Mosoirinde, nicht zu verwechseln mit Massoyrinde, vergl. S. 241); dieselbe riecht aber nach Galbanum (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 760, Bericht von Schimmel, Okt. 1890).

## 53. Das Sternanisöl.

Auch Badianöl genannt. Oleum Anisi Stellati semina sive Badiani. Essence de Badiane. Star anis oil, chinese anis oil, badiane oil.

Abstammung, Gewinnung. Dieses Oel stammt vom Sternanisbaum (Illicium anisatum Laur.), (Familie der Magnoliaceen), dessen Früchte sternförmige Gestalt bei anisartigem Geruche besitzen und als Sternanis in den Handel kommen. Der Baum ist in Kochinchina heimisch und wird in China, Japan und auf den Philippinen gepflegt. Als Stammpflanze des Sternanis wies J. D. Hooker Illicium verum Hook. nach, früher I. religiosum var. anisatum genannt (Flückiger, Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 293). — Die Gewinnung des Sternanisöls in China geschieht wie folgt. Die frischen grünen Früchte werden zu 10 kg mit dem nötigen Wasser in ein eisernes Gefäß von ungefähr 75 cm Durchmesser gebracht, so daß dieses beinahe gefüllt ist, worauf man erhitzt. Darauf kommt ein zweites gleich großes Gefäß mit dem Boden nach oben; in letzterem befindet sich ein Loch von 30 cm Durchmesser, über welches ein irdenes Gefäß mit drei kleinen Löchern im unteren Teile gestülpt wird. Der mit Oel gesättigte Wasserdampf gelangt durch die Löcher des Topfes in eine eiserne Umhüllung, welech durch kaltes Wasser gekühlt wird, und wird so kondensiert. Das Destillat fließt durch ein eingesetztes Bambusrohr nach einer verzinnten Vorlage, wo sich das Oel auf der Oberfläche des Wassers ansammelt. Eine Destillation dauert zwei Tage und die Ausbeute von 10 anamitischen Kilogrammen beträgt 250 g. Ein einziger Destillator kann 150 bis 180 kg Sternanisöl jährlich erzeugen. Hauptsitze dieser Industrie sind Lang-son, Ki-lun, Dong-dang und Ha-long.

Das Oel wird in Kanister gefüllt und in China in Luong-chau zu Markte gebracht (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1626). — Nach R. Blondel (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 67) beschränkt sich das Vorkommen des Sternanisbaums auf die chinesische Provinz Lank-Son. Eigentliche Plantagen gibt es nicht, vielmehr nur ohne Züchtung herangewachsene Haine und Wäldchen, welche in der Regel Gemeindeeigentum sind. Der Baum ist erst ertragsfähig, wenn er 12 Jahre alt geworden ist und gibt bis zu 45 Jahren reichliche Ernten, worauf er anfängt abzusterben. Das Oel wird in Thonkrügen nach der Stadt Lank-Son gebracht und hier in die Zinnkanister gefüllt. Der Ertrag wird zu 2,46 Prozent angegeben. Frankreich bemüht sich, den ganzen Handel in Sternanisöl in Havre oder Marseille zu konzentrieren. In Europa zerkleinert man den Samen und destilliert mit Wasserdampf. Die Ausbeute beträgt 3 bis 5 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das Sternanisöl ist wasserhell bis gelblich, mit der Zeit sich dunkler färbend, von anisähnlichem Geruch und Geschmack bei unangenehm bitterem Beigeschmack, dünnflüssiger als Anisöl und erst unter $+2^0$ Stearopten ausscheidend (Maier). Die Dichte beträgt 0,976 bis 0,98; das Oel ist inaktiv oder ganz schwach linksdrehend; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Nach J. C. Umney (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 60) läßt sich Sternanisöl unter seinem Erstarrungspunkt abkühlen und erstarrt schließlich unter Wärmeabgabe, wobei das Thermometer 11 bis $13^0$ C. zeigt.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Das Sternanisöl enthält dieselben Bestandteile wie das Anisöl, nur in anderen Mischungsverhältnissen.

Nach E. Schmidt (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 1379) sind darin enthalten: Anethol $C_{10}H_{12}O = C_3H_5C_6H_4(OCH_3)$; Terpen $C_{10}H_{16}$ (nicht näher untersucht); geringe Mengen Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ und von einem unbekannten Phenol. Das Anethol ist sowohl als flüssiges, wie als festes vorhanden (Husemann). — Von chemischen Reaktionen wären die folgenden zu nennen. Mit Jod entsteht unter geringer Wärmeentwickelung ein festes Harz; Salpetersäure verwandelt beim Kochen das Sternanisöl in einen dickflüssigen roten Balsam. Schwefelsäure färbt es beim Erwärmen zunächst dunkelrot und greift es dann energischer an, so daß nach dem Erkalten ein schwärzlich rotbraunes Harz zurückbleibt (Maier). Alkoholische Salzsäure färbt das Oel gelbbraun bis braun (Umney).

Verwendung. Das Sternanisöl besitzt einen feineren Geruch, als das Anisöl (Hirzel), daher es zu feineren Likören und Toiletteseifen dem Anisöle vorgezogen wurde. Im übrigen besitzt es dieselben Anwendungen wie letzteres, wird aber vielfach durch Anisöl oder Anethol ersetzt.

## 54. Das Shikimi- oder Sikimiöl

stammt aus den Früchten von Illicium religiosum, einer japanischen Pflanze, welche der Sternanispflanze ähnlich ist und in Japan Shikiminoki heißt. Die Früchte dieser Pflanze kamen gemischt mit Sternanis in den Handel; da sie aber einen giftigen Stoff, das Shikimin, enthalten, so wurde hierdurch dem daraus gewonnenen ätherischen Oele eine giftige Wirkung erteilt. Aus den Blättern von Illicium religiosum erhält man dagegen das eigentliche Shikimi- oder falsche Sternanisöl, über welches J. F. Eijkman (auch Eykman geschrieben) Untersuchungen angestellt hat. Die Blätter ergeben 0,44 Prozent ätherisches Oel mit $D = 1{,}006$ und schwachem Linksdrehungsvermögen. Das Oel riecht schwächer als Sternanisöl und von diesen verschieden (an Myristikaceenöle erinnernd). Es

enthält ein bei 176° siedendes Terpen mit D = 0,885 und starkem Linksdrehungsvermögen; ferner 25 Prozent flüssiges Anethol und endlich Shikimol, welcher Körper identisch mit Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ ist (Husemann; ferner Bull. Soc. Chim. N. S. 44, 1885, p. 459). Der Kohlenwasserstoff Shikimen $C_{10}H_{16}$ ist wahrscheinlich identisch mit Safren. — Von Reaktionen des falschen oder japanischen Sternanisöles sind die folgenden zu erwähnen. Alkoholische Salzsäure färbt es nach einiger Zeit hellblau, ammoniakalische Silberlösung wird in einigen Stunden reduziert. 10 Tropfen Oel in 70 Tropfen Aether gelöst und mit 0,15 g Natrium versetzt, werden schnell hellblau. Chloralhydrat färbt das Oel schmutzig braungelb, dagegen echtes Sternanisöl nach einiger Zeit rot.

## 55. Das Boldoblätteröl

stammt von einer Monimiacee Boldoa fragrans Gay, aus deren Blättern es gewonnen wird. Die Pflanze ist in Chili heimisch. Das Oel ist nach Bourgoin und Verne rötlichgelb und klar, von scharfem Geschmack und gewürzhaftem Geruche. Es besitzt D = 0,9183 und siedet zwischen 180 bis 300°. Außer nicht näher bekannten Bestandteilen ist ein Alkaloïd, Boldin, darin enthalten, welches mit Alkalien ausgefällt werden kann (Husemann). Nach Schimmel und Komp. enthalten gute, frisch importierte Boldoblätter reichlich 2 Prozent des Oeles, welches den aromatischen Pfeffergeruch der Pflanze in konzentrierter Form besitzt und einen milden indifferenten Krautgeschmack hat. Die Dichte des Oeles ist 0,918 und der Siedepunkt 175 bis 250°. Es sind Terpene und sauerstoffhaltige Körper darin enthalten. Verwendet wird das Oel bei Leberaffektionen und Gallensteinen, neuerdings auch gegen Gonorrhoë, Dispepsie und Rheuma (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547).

## 56. Das Atherospermaöl

hat J. H. Gladstone unter dem Namen Sassafrasöl von Viktoria angeführt (Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545. — 1872, S. 813. — Chem. News. 24, 1871, p. 283). Das Oel wird durch Destillation der getrockneten Rinden von Atherosperma moschata R.Br., einer südaustralischen Monimiacee, gewonnen. Es ist blaßgelb, besitzt einen eigentümlichen Geruch und ist fast ganz bei 224° flüchtig. Seine Dichte beträgt 1,0386; es ist rechtsdrehend. — Die Rinde dient übrigens als Theesurrogat und wirkt schwach abführend; sie enthält ein Alkaloïd, das Atherospermin, sowie eine Gerbsäure $C_{16}H_{18}O_3$ (Husemann).

## 57. Das Schwarzkümmelöl,

auch Nigellaöl genannt, wird durch Destillation der Samen des Schwarzkümmels (Nigella sativa L., einer Helleborusart, Familie der Ranunkulaceen) mit Wasser erhalten. Die Pflanze ist im südlichen Europa heimisch; ihre scharf schmeckenden Samen dienen als Gewürz. Der Ertrag an Oel bei der Destillation ist 0,8 bis 1,5 Prozent. Das Oel ist wasserhell und klar mit blauer Fluoreszenz; es ist leichter als Wasser und riecht nach Fenchel- und Bittermandelöl, während es einen milden gewürzhaften Geschmack besitzt. In absolutem Alkohol ist es in jedem Verhältnisse löslich. Es reagiert neutral. Wird es mit Kalilauge geschüttelt und das Gemisch der Destillation unterworfen, so geht ein wasserklares, schwach riechendes Oel über; aus dem Rückstande fällt Schwefelsäure weiße Flocken, welche sich in Aether lösen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein butterartiges, nach Kampher riechendes Oel bilden. In dem Destillate ist Terpen $C_{10}H_{16}$ enthalten; das kampherähnlich riechende Oel enthält einen Körper $C_{20}H_{24}O$ von unbekannter Konstitution (Maier, Husemann).

## Fünfte Gruppe: Flüchtige Oele der Dikotyledonen. Oele aus den Familien der Kruciferen; Kanellaceen, Ternströmiaceen; Tiliaceen; Geraniaceen und Tropaeolaceen.

Wenn auch in diese Gruppe nur zwei wichtigere flüchtigere Oele gehören (Senföl und Geraniumöl), so beansprucht sie doch in zweierlei Hinsicht ein besonderes chemisches Interesse: erstens sind nämlich die Oele zum Teil nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten, und zweitens sind sie meist stickstoff- oder schwefelhaltig. Es gehören hierher:

Familie der Cruciferae, Kreuzblütler.

Lepidium ruderale L., Mauerkresse. Aus dem Kraut erhält man das Mauerkressenöl.

Lepidium sativum L., Gartenkresse. Das Kraut liefert das Gartenkressenöl.

Lepidium latifolium L., Pfefferkraut. Die frischen Blätter ergeben das Pfefferkrautöl.

Nasturtium officinale L., Brunnenkresse. Hieraus gewinnt man Brunnenkressenöl.

Cochlearia officinalis L., Löffelkraut. Das Kraut liefert das Löffelkrautöl.

Cochlearia Armoria L., Meerrettig. Die Wurzel enthält das Meerrettigöl.

Thlaspi arvense L., Täschelkraut. Durch Gärung von Kraut und Samen entsteht Täschelkrautöl.

Brassica nigra Kch., Schwarzer Senf. Durch Gärung des Samens entsteht das Senföl.

Brassica alba Kch., Weißer Senf. Durch Gärung der Samen bildet sich Weißsenföl.

Raphanus sativus L., Rettig. Wurzeln und Samen enthalten das Rettigöl.

Alliaria officinalis R. Br., Knoblauchhederich. Aus Wurzeln, Kraut und Samen das Knoblauchhederichöl.

Familie der Canellaceae.

Canella alba Murr.; die Rinde, der sogen. weiße Zimmt, liefert das Kanellaöl.

Familie der Ternströmiaceae.

Thea chinensis Sims., Theestrauch. Die Blätter ergeben das Theeöl.

Familie der Tiliaceae.

Tilia grandifolia et parvifolia Ehrh., Linde. Die Blüten enthalten das Lindenblütenöl.

Familie der Geraniaceae.

Pelargonium L'Hérit. Verschiedene Arten enthalten in den Blättern das Rosengeraniumöl.

Familie der Tropaeolaceae.

Tropaeolum majus L., Kapuzinerkresse. Kraut, Blüten und Samen geben Kapuzinerkressenöl.

Von den genannten Oelen gehören nur Kanella-, Thee-, Lindenblüten- und Geraniumöl zu den wohlriechenden ätherischen Oelen, wovon wiederum im Handel hauptsächlich nur das letzte zu haben ist. Kanella- und Geraniumöl sind sauerstoffhaltig; letzteres besitzt als Hauptbestandteil Geraniol $C_{10}H_{18}O$, ersteres unter anderem Eugenol und Kajeputol. Senföl, Löffelkrautöl, Meerrettigöl, Weißsenföl, Rettigöl und Knoblauchhederichöl sind schwefelhaltig, und zwar bestehen Senföl, Meerrettigöl und Knoblauchhederichöl aus Isorhodanallyl $C_3H_5NCS$, während Löffelkrautöl Isobutylsenföl $CHC_3H_8NCS$ und Weißsenföl Oxybenzylsenföl $C_6H_4(OH)CH_2NCS$ enthalten. In ihrem Hauptbestandteile Nitrile sind Garten-, Brunnen- und Kapuzinerkressenöl; Garten- und Kapuzinerkressenöl bestehen nämlich aus Phenylessigsäurenitril $CH_2C_6H_5CN$, während Brunnenkressenöl Phenylpropionsäurenitril $C_2H_4C_6H_5CN$ ist. Die wohlriechenden Oele der Gruppe sind leichter als Wasser, alle übrigen schwerer. Die Senföle dienen hauptsächlich medizinischen Zwecken und müssen größtenteils aus glykosidartigen Bestandteilen der Pflanze durch Gärung erst gebildet werden.

## 58. Das Kressenöl.

Dasselbe wird aus einer Reihe von Lepidiumarten (Familie der Cruciferen) gewonnen und ist von F. Pleß (Liebigs Analen 58, 1846, S. 39) und A. W. Hofmann (Berliner Bericht 7, 1874, S. 1293 untersucht worden. Man erhält es: aus dem Kraute von Lepidium ruderale L., der Mauerkresse, und dem eben abgeblüten Kraute von Lepidium sativum L., der Gartenkresse, direkt durch Destillation mit Wasserdämpfen, während es in den Samen dieser beiden Pflanzen, wie von Lepidium campestre R. Br., der Feldkresse, nicht fertig gebildet enthalten ist, sondern erst nach Einwirkung von Wasser entsteht. Die Samen sind zwar reich an dem Oele, aber lassen sich schlecht destillieren, weil sie mit Wasser einen dicken Brei bilden.

Aus dem Kraute der Mauerkresse erhielt Pleß das Oel in folgender Weise. Das Kraut wurde zerstampft und mit Wasser gemengt, hierauf aber die Destillation begonnen. Kupferne Retorten waren nicht verwendbar, weil sie das Oel teilweise zersetzten. Das Destillat bildete eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich bei mehrfacher Rektifikation ein gelbes Oel ausschied. Langes Stehen des Krautes mit Wasser vor der Destillation ist nachteilig, da hierdurch das Oel völlig zersetzt werden kann. Das Mauerkressenöl ist schwerer als Wasser, von eigentümlich erfrischendem, etwas lauchartigem Geruch und dem beißenden Geschmack der Brunnenkresse. Das Einatmen der Dämpfe verursacht ein unangenehmes Gefühl der Trockenheit im Schlunde und Kopfweh. Mehrfach rektifiziertes Oel ist farblos, färbt sich aber im Lichte bald wieder gelb. In Wasser ist das Oel schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe und scheidet sich bei vorsichtigem Wasserzusatz wieder ab. Das Oel ist schwefelhaltig.

Das Kraut der Gartenkresse ergab nach Trommsdorff bei der Destillation mit Wasserdampf ein Destillat ohne Oelschicht. Mit Benzol konnte man jedoch dem Wasser das Gartenkressenöl entziehen; der Ertrag entsprach 0,115 Prozent. Nach Hofmann ist das Oel klar durchsichtig und von lichtgelber Farbe, wird aber bei der Rektifikation farblos. Der Siedepunkt betrug 226,5° (korr.: 231,5°). Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak, während aus der alkalischen Lösung durch Zugabe von Salzsäure Phenylessigsäure abgeschieden werden konnte. Sonach ist der Hauptbestandteil des Gartenkressenöles (wenigstens 75 Prozent) Phenylessigsäurnitril $C_8H_7N = CH_2C_6H_5CN$. Außerdem waren jedoch kleine Mengen einer nicht näher untersuchten schwefelhaltigen Verbindung vorhanden.

Da das Mauerkressenöl nach Pleß durch Kalilauge nicht merklich verändert wird, so muß es eine vom Gartenkressenöl abweichende Zusammensetzung besitzen.

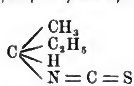
Ferner ergibt auch Lepidium latifolium L., das Pfefferkraut ein ätherisches Oel, das Pfefferkrautöl, welches man durch Destillation der frischen Blätter gewinnt. Es ist schwerer als Wasser und scheint schwefelhaltig zu sein (Maier).

## 59. Das Brunnenkressenöl.

Die Brunnenkresse (Nasturtium officinale L.), welche an Ufern und im Wasser wächst und in der zweiten Hälfte des Juni blüht, liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein Destillat, welchem man durch Petroleumäther ein flüchtiges Oel entziehen kann; allerdings läßt sich das Oel ziemlich schwierig von den letzten Spuren des Petroleumäthers befreien (selbst im Paraffinbade bei 140° nicht vollständig). Der Ertrag ist sehr gering; nur 0,0067 Prozent. A. W. Hofmann hat das Oel einer genauen Untersuchung unterworfen (Berl. Ber. 7, 1874, S. 520). Das Oel riecht nicht nach der Pflanze, hat bei 18° die Dichte 1,0014, fängt bei 120° an zu sieden und siedet zuletzt bei 280°. Die Hauptmasse der Destillate wird durch ein im rektifizierten Zustande bei 253,5° (korr.: 261°) siedendes Oel gebildet, welches beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt und ein Nitril von der Formel $C_9H_9N$ ist. Da man durch Oxydation des Nitrils zur Phenylpropionsäure gelangt, so ist der Hauptbestandteil des Brunnenkressenöles offenbar Phenylpropionsäurenitril $C_2H_4C_6H_5CN$. Außer dieser Substanz enthielt das Oel noch Kohlenwasserstoffe (vielleicht vom Extraktionsmittel herrührend), sowie in den höheren Fraktionen einen nicht untersuchten in Oktaedern krystallisierenden Körper.

## 60. Das Löffelkrautöl.

Das Löffelkraut (Cochlearia officinalis L.) wächst an den Meeresküsten, selten im Binnenlande. Sein frisches Kraut ist ein Mittel gegen Skorbut und liefert auch das ätherische Löffelkrautöl. Das Oel ist gelb, schwerer als Wasser und sehr leicht flüchtig. Es besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch und einen scharfen Geschmack. In Weingeist ist es leicht löslich. Nach J. E. Simon ist es schwefelhaltig und dem Senföl sehr ähnlich; es siedet bei 156 bis 159°. Dagegen glaubte O. Geiseler (1857), das Oel als stickstofffrei und sauerstoffhaltig bezeichnen zu dürfen, und nahm in dem Löffelkrautöl ein Allyloxysulfid an. Daß dies ein Irrtum sei, bewies A. W. Hofmann (Berliner Berichte 2, 1869, S. 102. — 7, 1874, S. 508). Derselbe fand den Siedepunkt des rektifizierten Oeles zu 159 bis 160° und stellte durch Einwirkung von Ammoniak aus dem Oele eine prachtvoll krystallisierende Substanz her, welche den Schmelzpunkt 135° zeigte. Die Analyse ergab schon 1869 die Formel $C_5H_9NS$, was einem Butylsenföl $C_4H_9CSN$ entspricht. Später hat Hofmann das Oel nochmals in größeren Mengen dargestellt. Das frische Kraut wurde zerstoßen und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, worauf aus kupfernen Gefäßen destilliert wurde. Die Ausbeute betrug 0,034 Prozent; sie war jedenfalls etwas niedriger als nötig, weil an den Kupferwandungen der Blase unter Bildung von Schwefelkupfer ein gewisser Betrag des Oeles zersetzt worden war. Das rektifizierte Oel sott bei 161 bis 163° und besaß die Zusammensetzung $C_4H_9CSN$. Es stellte sich bei der weiteren Untersuchung heraus, daß es sich hier um das Isosulfocyanat des sekundären Butylalkohols, um Isobutylsenföl handele, dessen Strukturformel wie folgt wiederzugeben ist:



Es gelang Hofmann, dieses Senföl synthetisch darzustellen. Solches synthetisch dargestellte Löffelkrautöl bringen Schimmel & Komp. in Leipzig seit 1889 als Ersatz des natürlichen Oeles in den Handel. Der letztere ist, da der Ertrag zwischen 0,025 und 0,05 Prozent schwankt, nicht zu bezahlen. Als Löffelkrautöl

wird häufig zum Preise von 125 Mark eine Mischung von Rautenöl mit etwas Senföl verkauft, welche natürlich durchaus nicht die Eigenschaften des Löffelkrautöles besitzt. (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1380. — 13, 1889, S. 451, 1358). Eine alkoholische Lösung von Löffelkrautöl, erhalten durch Ausziehen der Blätter mit starkem Alkohol, findet Anwendung bei Schwächezuständen und skrofulöser Krankheit, bei chronischem Katarrh und gegen Skorbut (Maier).

## 61. Das Meerrettigöl.

Der Meerrettig (Cochlearia Armoracia L.) stammt von der Meeresküste, wird aber auch im Binnenlande häufig seiner Wurzel wegen angepflanzt, welche eine bedeutende Schärfe besitzt und auch in der Heilkunde verwendet wird. Nach C. Hubatka (Liebigs Annalen 47, 1843, S. 153) ist das Oel in der Wurzel schon fertig gebildet enthalten. Man muß die Destillation aus gläsernen Retorten vornehmen, da kupferne Retorten eine teilweise Zersetzung des Oeles unter Bindung von Schwefel herbeiführen. Das Oel ist schwerer als Wasser und von hellgelber Farbe; der Ertrag 0,052 bis 0,073 Prozent. Das rohe Oel wird nochmals mit 4 Teilen Wasser destilliert und über Chlorcalcium entwässert. Es ist alsdann wasserhell bis schwach gelblich und besitzt D = 1,01. Der Geruch ist durchdringend zu Thränen reizend, wie derjenige des Senföles; auf der Haut zieht das Meerretigöl Blasen; in Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Zusammensetzung des Oeles entspricht derjenigen des Senföles, ist also durch die Formel $C_3H_5CSN$ Allylsenföl ausgedrückt. — Einhof hat die Beobachtung gemacht, daß ein Meerrettigöl, welches mehrere Jahre lang mit Wasser in einer Flasche aufbewahrt worden war, sich vollständig gelöst hatte, worauf eine Ausscheidung von schmelzbaren, flüchtigen, in Alkohol löslichen Krystallnadeln eintrat. Dieselben rochen zuerst nach Meerrettig, dann nach Minze und Kampher (Gerhardt, organische Chemie 1854, II, S. 475).

## 62. Das Täschelkrautöl.

Wird Kraut oder Samen des Täschelkrautes (Thlaspi arvense L.) zerstoßen, mit Wasser gemischt und nach einiger Zeit destilliert, so geht nach F. Pleß (Liebigs Annalen 58, 1846, S. 36) ein farbloses Oel von eigentümlich durchdringendem Geruche und brennend lauchartigem Geschmacke über. Die Untersuchung des Oeles zeigt, daß dasselbe als Gemisch aus Knoblauchöl und Senföl, d. h. aus Schwefelallyl $(C_3H_5)_2S$ und Schwefelcyanallyl ($C_3H_5CSN$, anzusehen ist Beide Körper sind im Samen nicht fertig gebildet, sondern entstehen erst auf Einwirkung von Wasser. Der alkoholische Auszug der gepulverten Samen hinterläßt bei Verdampfung einen Rückstand, welcher mit Myrosin (dem Senffermente) und Wasser verrieben, Senföl liefert.

## 63. Das Senföl.

Oleum Sinapis. Essence de moutarde. Mustard oil.

**Abstammung, Gewinnung.** Die Samen des schwarzen Senfs (Brassica nigra Kch. = Sinapis nigra L., Familie der Kruziferen) enthalten neben fettem Oele einen eigentümlichen eiweißartigem Körper, das Myrosin, und myronsaures Kalium. Wirken diese beiden bei Gegenwart von Wasser aufeinander, so entsteht ätherisches Senföl. Man verfährt zur Gewinnung desselben am besten so, daß man die Senfsamen durch Pressung vom fetten Oele befreit und die zerkleinerten Preßkuchen mit 3 bis 6 Teilen Wasser zu einem Brei anrührt. Das Wasser muß lau sein (nicht über 50°), da das Myrosin bei höheren Temperaturen wie Eiweiß gerinnt und unwirksam wird. Nach etwa 24 Stunden destilliert man ab und zwar mit direktem Dampfe; die Verwendung von direktem Feuer ist bei dem Breizustande des Gemisches aus Senfsamen und Wasser zu vermeiden. Da

das Wasser des Destillats Senföl gelöst enthält, muß man es bei einer zweiten Operation zum Anrühren des Samens benutzen; es ist vorteilhaft, hierbei auch einen Brei aus dem Samen des weißen Senfs zuzusetzen, da derselbe reich an dem Fermente Myrosin ist. Endlich sei darauf hingewiesen, daß bei der Senfölgewinnung die Florentiner Flaschen dicht mit dem Kühler verbunden werden müssen, während ein zweites Rohr aus ihrem Halse ins Freie führt, damit nicht die furchtbar zu Thränen reizenden Dämpfe des Senföls die Räume der Fabrik erfüllen. — Statt des Samens von Brassica nigra benutzt man neuerdings auch vielfach den von Sinapis juncea L., dem Sareptasenf. Diese Pflanze wächst in Indien wild, wird aber bei Sarepta im russischen Gouvernement Saratow im großen angebaut. Die Samen sind reicher an fettem Oele als diejenigen des schwarzen Senfs, aber ärmer an flüchtigem Oele. Die gepulverten Preßkuchen aus den entschälten Samen kommen als Sareptasenfmehl in den Handel. — Ueber die Möglichkeit der Gewinnung eines ätherischen Oels aus dem weißen Senf vergleiche die Anmerkung am Schlusse dieses Artikels. — Der Ertrag an Senföl aus schwarzem Senf beträgt ungefähr 0,7 bis 1,0 Prozent; nach Schimmel & Komp. 0,9 für schwarzen und 0,52 für Sareptasenf. Das Oel braucht längere Zeit, um sich vom Wasser zu trennen und muß im Scheidetrichter geschieden, schließlich noch durch Papier filtriert werden (Stohmann).

Physikalische Eigenschaften. Das Senföl bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht und sich beim Aufbewahren gelblich färbt. Der Geruch ist scharf, durchdringend und zu Thränen reizend, auch die Atmungsorgane angreifend; der Geschmack ist scharf und brennend. Auf der Haut ruft das Oel Blasen hervor, und zwar schneller als feuchter Senfsamen. Die Dichte des Oels wird von H. Kopp zu 1,0173 bei 10,1° oder 1,0282 bei 0° und der Siedepunkt zu 149,6 bis 150,7° (korr.) angegeben (Liebigs Annalen 98, 1856, S. 375). Sie pflegt für Oel des Handels zwischen 1,006 und 1,012 liegen, während solches Oel um 148° C. (unkorr.) siedet. Nach Schimmel & Komp. ist die Dichte 1,018 bis 1,029 bei 15°, dagegen für künstliches Senföl 1,02. 1 Teil Senföl löst sich in 50 Teilen Wasser, dagegen leicht in Aether und Alkohol. In der Wärme löst das Senföl Schwefel und Phosphor, scheidet dieselben aber beim Erkalten wieder krystallisiert aus.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Bereits den Griechen war bekannt, daß der Senf eine beißende, zu Thränen reizende Substanz enthält. Daß diese Eigenschaft desselben durch ein flüchtiges Oel veranlaßt werde, scheint zuerst Lefebre im Jahre 1660 beobachtet zu haben, wie es sicher auch Boerhave 1732 bekannt war. Thibierge zeigte 1819, daß das Senföl schwefelhaltig ist. Boutron und Robiquet, sowie Fauré fanden 1831, daß das Oel im Senfsamen nicht fertig gebildet enthalten ist, vielmehr erst bei Einwirkung von Wasser auf den Samen entsteht. Boutron und Fremy fanden alsdann wenige Jahre später im Senfsamen einen eigentümlichen eiweißartigen Körper auf; wurde derselbe mit dem geruchlosen wässerigen Auszug von vorher entöltem Senfsamen zusammengebracht, so trat Bildung von Senföl ein. Während die Untersuchungen von Simon irrtümliche Resultate ergaben, gelang es noch in demselben Jahre Bussy den Körper zu isolieren, mit welchem Myrosin das Senföl ergibt, nämlich das myronsaure Kalium. Th. Wertheim (Liebigs Annalen 55, 1845, S. 297) führte aus, daß das Senföl selbst Schwefelcyanallyl sei, eine Ansicht, welche Will bestätigte. Im Jahre 1861 wiesen auch Ludwig und Lange die Gegenwart des myronsauren Kaliums im Senfsamen nach und fanden, daß

dieses Salz bei der Gärung unter Abscheidung von Schwefel in Senföl, Zucker und schwefelsaures Kalium zerfällt. Die abschließenden Untersuchungen über die Bildung des Senföles aus Senfsamen rühren von H. Will und W. Körner her (Liebigs Annalen 125, 1863, S. 257). Zur Gewinnung des myronsauren Kaliums (von myron, Balsam) wird der entölte, scharf getrocknete gepulverte Senfsamen (von Brassica nigra) mit Wasser ausgezogen, worauf man den Auszug (unter Zusatz von Barymkarbonat behufs Neutralisation der entstehenden Schwefelsäure) rasch zur Sirupskonsistenz eindampft und den Sirup heiß mit Alkohol auszieht. Die alkoholischen Auszüge läßt man absitzen, filtriert und destilliert den Alkohol ab. Der Retortenrückstand wird zur Krystallisation auf flache Teller ausgegossen, auf denen sich das myronsaure Kalium ausscheidet. Die Krystalle des Salzes müssen noch weiter gereinigt werden, bis sie weiß sind; von diesem reinen Präparat erhält man ungefähr 0,5 bis 0,6 Prozent des Senfsamens. Das myronsaure Kalium besitzt die Formel $C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$, ist völlig geruchlos und von kühlend bitterem Geschmack, löst sich im Wasser sehr leicht und ist in Alkohol sehr schwer löslich. — Wie schon erwähnt, hatte Bussy durch Extraktion des Senfsamens mit kaltem Wasser, Verdunsten des Auszuges bis zur Sirupdicke und Ausfällen mit Alkohol ein Ferment, das Myrosin, erhalten. Dasselbe findet sich im Samen des schwarzen und weißen Senfes, am reichlichsten in letzterem. Bringt man nun eine wässerige Lösung des Myrosins oder einen wässerigen Auszug von weißem Senfsamen zu verdünnter Kaliummyronatlösung, so tritt Trübung und saure Reaktion der Mischung auf, wobei sich der Geruch nach Senföl zeigt. Die Trübung rührt von Schwefel und einer nicht näher bekannten organischen Substanz her; die saure Reaktion von dem entstandenen sauren schwefelsauren Kalium. Gleichzeitig enthält die Lösung Zucker. Die Zersetzung des myronsauren Kaliums bei der Senfölbildung kann man durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_{10}H_{18}NKS_2O_{10} = C_3H_5CSN + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$
Myronsaures Kalium = Senföl + Traubenzucker + saures Kaliumsulfat.

Vom eigentlichen Glykosid unterscheidet sich also das myronsaure Kalium dadurch, daß es kein Wasser bei der Gärung (— so muß man die Zersetzung durch das Ferment Myrosin nennen —) aufnimmt. Wie Untersuchungen des myronsauren Kaliums ergeben, enthält dasselbe den Schwefel bereits zum Teil in Form von Schwefelsäure; ebenso scheint der Zucker in ihm fertig gebildet zu sein. Anders scheint es mit dem Senföl zu liegen; hier können die Elemente sich sowohl zu Schwefelcyanallyl $C_3H_5NCS$, wie auch zu Cyanallyl $C_3H_5CN$ und Schwefel zusammenlagern; ersteres geschieht bei der Zersetzung in neutraler, letzteres bei der Zerlegung in alkalischer Lösung, wobei natürlich der Schwefel sich an Metall bindet. Durch Einwirkung des Myrosins scheinen beide Umlagerungen gleichzeitig zu verlaufen. — Bei der Destillation von entöltem Senf mit Wasserdämpfen hat Zeise die Wahrnehmung gemacht, daß er fast gleichviel im Wasser untersinkendes und auf dem Wasser schwimmendes Oel erhielt (letzteres mit $D = 0{,}965$); letzteres ist nach Will Cyanallyl, wovon jedoch auch das schwere Oel noch geringe Mengen enthielt. Somit finden sich auch im käuflichen Senföl immer wechselnde Mengen Cyanallyl, und zwar um so mehr je länger das Senföl mit Wasser in Berührung blieb; wahrscheinlich auch mehr bei Verwendung kupferner Blasen, da das Kupfer dem Schwefelcyanallyl Schwefel zu entziehen vermag. — C. Oeser wies weiter darauf hin, daß das Senföl zwar als Schwefelcyanallyl betrachtet werde, von demselben aber in seinen Eigenschaften beträchtlich abweiche (Liebigs Annalen 134, 1865, S. 7). So bildet es mit Ammoniak das Thiosinnamin $C_4H_8N_2S = CS(NH_2)(NHC_3H_5)$ (Allylthioharnstoff); durch Kochen mit Barytwasser entsteht Sinapolin $CO(NHC_3H_5)_2$ (Diallylharnstoff); mit naszierendem Wasserstoff entsteht Allylamin $C_3H_5NH_2$ nach der Gleichung $C_3H_5CSN + 2H_2O = C_3H_5NH_2 + H_2S + CO_2$; es nimmt das Senföl also die Elemente des Wassers auf. Alle diese und eine Reihe anderer Reaktionen legen die Vermutung nahe, daß man es im Senföl nicht mit einer gewöhnlichen Schwefelcyan- oder Rhodanverbindung zu thun hat. A. W. Hofmann sprach auf Grund seiner Beobachtungen bei der synthetischen Bildung des Aethylsenföles die Vermutung aus, daß bei den eigentlichen Rhodan- oder Sulfocyanverbindungen ein Kohlenstoffatom des Alkoholradikales durch Stickstoff mit $(CS)^{II}$ verbunden sei, dagegen bei den Senfölen durch Schwefel mit $(CN)^{I}$. Diese Ansicht fand er im weite-

ren Verlaufe seiner Untersuchungen durchaus bestätigt (Berliner Berichte 1, 1868, S. 25, 28, 169, 178). Sonach würden die folgenden beiden Strukturformeln gelten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C = H_2$ | Schwefelcyanallyl, | $C = H_2$ | Isorhodanallyl, Allylthiokarbimid, |
| $C - H$ | Rhodanallyl. | $C - H$ | Senföl. |
| $C = H_2 - S - C \equiv N$ | | $C = H_2 - N = C = S$ | |

Die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Senföl machte dann A. W. Hofmann zum Gegenstande einer weiteren Untersuchung und wies nach, daß hierbei die Hauptreaktion nach der Gleichung $C_3H_5CSN + 2H = C_3H_5NH_2 + CH_2S$ verlief, während allerdings eine Nebenreaktion Methan und Schwefelwasserstoff lieferte; $C_3H_5CSN + 3H = C_3H_5NH_2 + CH_4 + H_2S$. (Die Verbindung $CH_2S$ ist Methylsulfaldehyd: HCOH Methylaldehyd; HCSH Methylsulfaldehyd). — Ferner konstatierte Hofmann (l. c. S. 182), daß Schwefelsäure in gleicher Weise neben Kohlenoxysulfid (COS) aus Senföl Allylamin abspaltet. Die Untersuchungen von O. Billeter (Berliner Berichte 8, 1875, S. 462, 820), von G. Gerlich (Ebenda S. 650) u. A. haben bestätigt, daß Senföl nicht ein Rhodanallyl, sondern vielmehr ein Isosulfocyanallyl oder Allylthiokarbimid ist, insofern durch dieselben nachgewiesen wurde, daß Rhodanallyl durchaus andere Eigenschaften besitzt als Senföl, aber schon durch bloßes Erhitzen in das isomere Senföl übergeht. Die synthetische Darstellung des Senföls gelangt zuerst Berthelot und de Luca (Compt. rend. 41, 1855, p. 21), sowie Zinin (J. f. gr. Ch. 64, 1855, S. 504). Endlich sei noch die Thatsache hervorgehoben, daß zwar bei künstlicher Darstellung des Senföles aus Bromallyl und Schwefelkohlenstoff sich unter Innehaltung der Temperatur von 0° nur Rhodanallyl und erst beim Erwärmen Senföl bildet, daß aber nach E. Schmidt (Berliner Berichte 10, 1877, S. 187) eine Myrosinlösung mit einer verdünnten Lösung von myronsaurem Kalium oder einem Senfbrei schon bei 0° Senföl liefert; freilich sind diesem Senföl kleine Mengen Rhodanallyl beigemischt.

Das flüchtige Senföl besteht sonach aus Isorhodanallyl $C_3H_5NCS$, gemischt mit kleinen Mengen Cyanallyl $C_3H_5CN$ und — bei Herstellung in zu niedriger Temperatur — mit Spuren von Rhodanallyl $C_3H_5SCN$.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen des Senföles wurden bereits erwähnt. Es sind dies die Einwirkung von Ammoniak unter Bildung von Thiosinnamin; die Umwandlung durch kochendes Barytwasser in Sinapolin; die Zersetzung durch naszierenden Wasserstoff unter Bildung von Allylamin (und Schwefelwasserstoff in sekundärer Reaktion; die Einwirkung von Schwefelsäure, wobei ebenfalls Allylamin neben Kohlenoxysulfid entsteht. Chlor und Brom verharzen das Oel; Jod wird mit braunroter Farbe gelöst. Salpetersäure wirkt schon in mäßiger Verdünnung höchst energisch auf Senföl ein, indem sie das Oel verharzt, bei verlängerter Oxydation gänzlich in Schwefelsäure, Oxalsäure und sog. Nitrosinapylsäure umwandelt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Senföl viel Essigsäure neben wenig Propionsäure. Wird Senföl mit Bleioxydhydrat erwärmt, so bildet sich Sinapolin, Bleikarbonat und Schwefelblei. Beim Durchschütteln mit Kalilauge wird letztere gelöst; das Gemisch sieht braun aus und besitzt nur noch schwachen Geruch. Auch hierbei entstehen Sinapolin, Kaliumkarbonat und Schwefelkalium; beim Erhitzen entweicht jedoch auch Ammoniak. Gesättigte alkoholische Kalilauge verwandelt dagegen das Senföl in Allylsulfokarbaminsäure $CS{<}^{NHC_3H_5}_{SH}$. Kalium und Natrium werden unter Wasserstoffentwickelung gelöst. Quecksilber und Kupfer entziehen dem Senföl namentlich in der Wärme Schwefel. Ebenso entstehen Sulfidniederschläge, wenn man die alkoholische Lösung des Oeles mit Silbernitrat oder Bleiacetat kocht.

Verfälschungen, Verwendung. Das Senföl enthält zunächst nicht selten von der Bereitung herrührendes Cyanallyl in so hohem Betrage, daß es nicht mehr im Wasser untersinkt. Absichtlich beigemischt werden Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Nelkenöl, Ricinusöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Kopaivaöl, Braunkohlenbenzin u. s. w. Reines Senföl löst sich in der acht-

bis zehnfachen Menge an starker Schwefelsäure fast farblos auf, während fremde ätherische Oele, Benzin u. s. w. Braun- bis Rotfärbung ergeben.

Gilt es, diese Beimischungen nachzuweisen, so empfiehlt es sich 5 Tropfen Oel und 50 Tropfen Säure zu verwenden. Um Petroleum zu finden, nimmt man dagegen 10 bis 20 Tropfen Oel und 80 bis 200 Tropfen Säure, worauf das Erdöl sich als klare, ölige Schicht oben abscheidet (Polytechnisches Centralblatt 31, 1865, S. 491). Ferner ist in den meisten Fällen eine Destillationsprobe angezeigt, insofern unter 100° aus reinem Senföl nichts abdestilliert (Stohmann). Auch die Bestimmung der Dichte ist wesentlich. Enthält das Senföl Kopaivaöl oder ähnliche schwerer flüchtige Oele, so bleiben dieselben bei freiwilligem Verdunsten des Senföles zurück und können unter günstigen Umständen am Geruche erkannt werden; auch tritt alsdann bei der Schwefelsäureprobe Erhitzung und Aufschäumen ein, begleitet von übel und stechend riechenden Dämpfen. War Alkohol vorhanden, so verursacht ein Stückchen Natrium sehr lebhafte Gasentwickelung; nach wenigen Minuten ist die Flüssigkeit schwarz und alsbald so dick, daß sie nicht mehr ausfließt (Mierzinski). Schwefelkohlenstoff kann zum Teil durch die angeführten Reaktionen nachgewiesen werden; noch sicherer ist es, abzudestillieren und das Destillat mit alkoholischer Kalilauge zu erwärmen; setzt man alsdann Essigsäure und Kupfervitriol zu, so scheidet sich xanthogensaures Kupfer aus (Xanthogensäure $C_3H_6S_2O = CS{<}^{OC_2H_5}_{SH}$ Oxysulfoäthylkarbaminsäure). Auch die von Hofmann entdeckte Triäthylphosphinreaktion eignet sich ihrer großen Empfindlichkeit wegen zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffes; Triäthylphosphin bildet nämlich mit Schwefelkohlenstoff prächtige tiefrote Krystalle von Triäthylphosphincarbonsulfid

$$P^{V}(C_2H_5)_3 {}^{-S}_{-C}{>}= S.$$

Die Verwendung des Senföls ist hauptsächlich eine medizinische. Es wird äußerlich an Stelle des Senfteigs als ableitendes Mittel bei schmerzhaften Affektionen besonders des Gesichts, ferner bei Rheumatismus u. s. w., doch auch als Reizmittel bei rheumatischen Lähmungen benutzt, meist in Form des sogen. Senfspiritus (30 g Alkohol + 24 Tropfen Oel). Innerlich ist es bei chronischem Magenkatarrh und bei Anorexie, wie bei Hydrops angewendet worden (in Emulsion zu je $^1/_{12}$ bis $^1/_4$ Tropfen). Uebrigens hebt Senföl die Gerinnbarkeit des Eiweißes beim Kochen, wie die der Milch, und ebenso die alkoholische Gärung auf und ist von allen ätherischen Oelen das giftigste (Husemann). — Das beste natürliche Senföl wird aus holländischem Samen gewonnen, der aber wegen der großen Masse indischen Senfs, die eingeführt wird (z. B. 1885 35941 Zentner), ebenso wie puglieser und russische Senfsaat zur Zeit von der Verarbeitung ausgeschlossen sind. Das Senföl aus indischer Saat ist nicht viel teurer als das künstliche Senföl, trotzdem er kaum die Herstellungskosten deckt, und da die Pharmakopöe vorläufig das künstliche Senföl noch nicht als Ersatz für das natürliche zuläßt, so wird letzteres dem ersteren vorgezogen (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 12, 1888, S. 547, 1397. — 13, 1889, S. 1359).

Anmerkung. Das ätherische Oel des weißen Senfes findet zwar keinerlei Anwendung und ist ziemlich schwer darzustellen, soll aber doch des interessanten Vergleichs mit dem eigentlichen Senföl wegen hier kurze Erwähnung finden.

Es war schon seit längerer Zeit bekannt, daß gepulverter Samen von Sinapis alba L., nach dem Anrühren mit Wasser einen scharfen Geschmack, aber keinen Geruch zeigt. Robiquet und Boutron isolierten die Muttersubstanz des scharf schmeckenden Körpers; Will untersuchte dieselbe und nannte sie Sinalbin. Ausführliche Mitteilungen über das Sinalbin machten im Jahre 1879 H. Will und

A. Laubenheimer (Liebigs Annalen 199, 1879, S. 150); sie erhielten dieses Glykosid durch Ausziehen des entfetteten Senfsamens mit Alkohol zu etwa 1,5 Prozent als in weißen Nadeln krystallisierenden Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. Versetzt man die Lösung von Sinalbin in Wasser mit einer wässerigen Myrosinlösung, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welchen man abfiltriert und mit Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt; den Aether scheidet man vom Wasser und erhält als Verdunstungsrückstand das Sinalbinsenföl, dessen Entstehung aus Sinalbin durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_7H_7ONCS + C_{16}H_{23}NO_5, H_2SO_4 + C_6H_{12}O_6$$
Sinalbin = Sinalbinsenföl + saures Sinapinsulfat + Traubenzucker.

Das Sinalbinsenföl ist gelb gefärbt, schmeckt äußerst scharf und zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so kräftig, wie Allylsenföl. In Wasser ist es fast gar nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gerötet, liefert die Rhodanreaktion aber nach dem Kochen mit Natronlauge oder Ammoniak und Ansäuerung mit Salzsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich das Sinalbinsenföl. Wahrscheinlich enthält das Sinalbinsenföl auch einen gewissen Betrag der Cyanverbindung $C_7H_7OCN$. Neuerdings hat H. Salkowski das Oel auf seine Zusammensetzung und Konstitution geprüft (Berliner Berichte 22, 1889, S. 2137) und ist zu der Ansicht gelangt, daß es Paraoxybenzylsenföl sei, also: $C_6H_4 \begin{matrix} / OH\ (1) \\ \backslash CH_2 - N = C = S\ (4) \end{matrix}$ Die Darstellung des Oeles ist deshalb schwierig, weil es nicht direkt aus dem Senfsamen gewonnen werden kann, sondern man erst reines Sinalbin bereiten muß. Doch läßt sich das Paraoxybenzylsenföl auch synthetisch darstellen, indem man Schwefelkohlenstoff auf Paraoxybenzylamin einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Quecksilberchlorid behandelt. Nach Salkowski riecht das Sinalbinsenföl in der Kälte schwach nach Anis, in der Hitze nach Senföl. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig, in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnten Laugen löslich.

## 64. Das Rettigöl.

Nach F. Pleß (Liebigs Annalen 58, 1846, S. 40) geben Wurzel und Samen des Rettigs (**Raphanus sativus L.**) bei der Destillation mit Wasser ein trübes Destillat, welches bei der Rektifikation eine geringe Menge eines farblosen flüchtigen Oeles liefert. Das Oel schmeckt wie Rettig, riecht jedoch anders, ist schwerer als Wasser und darin ziemlich löslich. Wird das Oel mit Salpetersäure oxydiert, so liefert das Reaktionsprodukt mit Chlorbaryum einen Niederschlag von Baryumsulfat, so daß man das Rettigöl wohl für schwefelhaltig erklären muß.

## 65. Das Knoblauchhederichöl

wird aus der Wurzel von **Erysimum alliaria L. = Alliaria officinalis R. Br.**, wie aus den Samen dieser Pflanze erhalten. Die Wurzel zeigt im Frühjahre vor der Entwickelung der Blätter Meerrettiggeruch. Wird sie in Scheiben geschnitten und mit Wasser destilliert, so liefert sie nach Wertheim (Liebigs Annalen 52, 1845, S. 52) 0,03 Prozent flüchtiges Oel, welches die Eigenschaften und wahrscheinlich auch die Zusammensetzung des Senföles besitzt. Das Kraut des Knoblauchhederichs soll dagegen ein ätherisches Oel von der Zusammensetzung des Knoblauchöles, also $(C_3H_5)_2S$, liefern. Das Oel aus den Samen untersuchte endlich F. Pleß (Liebigs Annalen 58, 1846, S. 38); er erhielt 0,6 Prozent vom Gewicht des Samens und fand, daß das Oel zu 90 Prozent aus Senföl und zu 10 Prozent aus Knoblauchöl bestand. In einem zweiten Oele fehlte jedoch letzteres gänzlich.

## 66. Das Kanellaöl

wird aus dem sogen. weißen Zimmt, der Rinde von **Canella alba Murr.** (Familie der Kanellaceen), gewonnen. Der Baum wächst auf den Antillen; die Rinde bildet ein jetzt seltener gebrauchtes Arzneimittel. Ueber das Oel aus der

Rinde haben W. Meyer und v. Reiche berichtet (Liebigs Annalen 47, 1843, S. 234). Die Rinde wird mit Wasserdämpfen destilliert und ergibt 1,25 Prozent Oel. Das Kanellaöl ist leichter als Wasser, von stark gewürzhaftem Geruche. Wird das Oel mehrere Tage lang mit starker Kalilauge in Berührung gelassen, dann das Gemisch mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen, so ist die größte Menge des übergehenden Oeles leichter als Wasser, die letzten Anteile sinken aber im Wasser unter. Der schwerere Anteil macht die riechende Substanz im Oele aus und müßte der allerdings nicht ganz sicheren Analyse nach die Formel $C_{27}H_{47}O_4$ besitzen. Der leichte Anteil riecht fast wie Kajeputöl und liefert bei der Fraktionierung mit Wasser mehrere Anteile von verschiedener Zusammensetzung: 1. Siedepunkt 166°, Formel $C_{11}H_{20}O$; 2. Siedepunkt 180°, Formel $C_{18}H_{27}O_2$; 3. Siedepunkt 245°, $D = 0,941$, Formel $C_{12}H_{18}O$ oder $C_{24}H_{38}O_2$. Beim Abdestillieren des mit Kalilauge versetzten Oeles bleibt ein Retortenrückstand, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure und Destillation noch ein Oel gibt; dasselbe ist schwerer als Wasser und von dem Geruche der Gewürznelken. Seine Zusammensetzung ist die des Eugenols. Somit besteht das Oel aus vier sauerstoffhaltigen Körpern, von denen die am stärksten vertretenen Eugenol und wahrscheinlich Kajeputol sind.

## 67. Das Theeöl.

Die jungen, auf heißen Metallblechen getrockneten Blätter des Theestrauches (Thea chinensis Sims., Familie der Ternströmiaceen) bilden den bekannten chinesischen Thee, je nach der Behandlung den grünen oder den schwarzen. Aus diesem Thee kann man nach Mulder ein ätherisches Oel erhalten, und zwar am reichlichsten aus Haysanthee. Man zieht den Thee mit Aether aus, läßt den Aether an der Luft verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und destilliert; das Destillat wird nochmals mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug abermals bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die Ausbeute beträgt 0,6 bis 1 Prozent. Das Oel ist citronengelb, leichter als Wasser, von starkem Theegeruch und der Eigenschaft, sich leicht zu zersetzen und in der Kälte schnell zu erstarren. Der Geruch ist betäubend und das Oel wirkt innerlich von gewissen Mengen ab als Gift. Im Gemisch mit Tannin besitzt das Oel harn- und schweißtreibende Wirkung. Uebrigens sind die frischen Theeblätter reicher an dem Oele, als die getrockneten (Maier).

## 68. Das Holz- oder Gurjunöl.

Der Gurjunbalsam oder das Holzöl hielt man früher für eine Art Kopaivabalsam (Journ. Pharm. Chim. [3] 29, 1856, p. 289). Er stammt aber von Dipterocarpus turbinatus (einer Dipterokarpee) und anderen Dipterokarpusarten (D. incarnus, alatus, costatus etc.) Der Balsam kommt hauptsächlich von Moulmein aus Britisch Birmah in den Handel und bildet nach Guibourt eine dunkle Flüssigkeit von $D = 0,964$ und allerdings Kopaiva ähnlichem Geruch und Geschmack. In Alkohol ist er völlig löslich. Beim Erhitzen für sich oder mit Magnesia wird er fest (Chem. News. 34, 1876, p. 85). Der Balsam besteht nach C. Lowe aus 65 Prozent ätherischem Oel, 34 Prozent Harz und 1 Prozent Wasser- und Essigsäure. Wird der Balsam mit etwas Chlorkalk der Destillation unterworfen, so destilliert ein blaugefärbtes Oel ab. Durch Abtreiben mit Wasserdämpfen erhält man ein farbloses bei 255 bis 256° siedendes Oel mit $[\alpha]_D = -32,5°$ und $D = 0,918$, welches aus Diterpen $C_{20}H_{32}$ oder Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ besteht und dem Kopaivaöl ähnlich riecht.

## 69. Das Lindenblütenöl.

Aus den Blüten der Linde (Tilia grandifolia Ehrh., T. parvifolia Ehrh. Sommer- und Winterlinde) hat F. L. Winkler (Pharm. Centralbl. 8, 1837, S. 781) 0,05 Prozent eines farblosen ätherischen Oeles durch Destillation mit Wasserdämpfen, Zugabe von Kochsalz und Ausschütteln mit Aether erhalten. Das Oel ist dünnflüssig, ziemlich flüchtig, ziemlich luftbeständig und von starkem Geruch nach den frischen Blüten. Es löst Jod ohne Erwärmung zu einer braunroten Flüssigkeit und ist in Weingeist löslich.

## 70. Das Geranium- oder Palmarosaöl.

Oleum Pelargonei. Essence de Géranium, Essence Roses d'Afrique, de feuille de rose Géranium. Geranium oil.

Abstammung, Gewinnung. Blätter und Blüten verschiedener Pflanzen aus der Familie der Geraniaceen (zu den Storchschnabelgewächsen gehörig) sind reich an ätherischem Oele. Die Pflanzen der Familie sind insbesondere in dem wärmeren Teile der gemäßigten Zone einheimisch; sie sind zum Teil schöne Blütenpflanzen, so insbesondere die 200 Arten der Gattung Pelargonium L'Herit., welche fast sämtlich vom Kap der guten Hoffnung stammen und wegen ihrer schön gefärbten Blüten und wohlriechenden Blätter häufig als Topfpflanzen gezogen werden (Seubert). Zur Gewinnung von ätherischem Oele bekommt besonders Pelargonium odoratissimum Ait. in Frage, das sogen. Rosenblattgeranium, welches vorzüglich in der Türkei, in Algier und in Südfrankreich angepflanzt wird. Im Departement der Seine und Oise bei Montfort-l'-Amury wird das Rosenblattgeranium felderweise gezogen. Die Blätter werden mit Wasser destilliert und ergeben 0,12 Prozent Oel. Auch aus Spanien wurde solches Oel geliefert (Hirzel). Das deutsche, spanische und französische Palmarosaöl stammt von Pelargonium Radula, das algerische von P. odoratissimum und roseum (Husemann). Seit 1847 wird in Südfrankreich, dem Vorgehen Demarsons folgend, Geranium (Pelargonium capitatum Ait.) angepflanzt; in Algier führten Monk und Chiris die Kultur ein, während Robillard sie in Spanien (Valencia) veranlaßte. In Frankreich und der Türkei wird das Rosengeranium hauptsächlich von den Rosenzüchtern kultiviert, da sein Oel zum Verfälschen des Rosenöls oder Ersatz desselben dient (Piesse). Endlich wird auf Réunion und St. Mauritius vorzügliches Geraniumöl erzeugt (Schimmel & Komp. Ber. Okt. 1890).

Physikalische Eigenschaften. Nach Gintl (Jahresb. der Chemie 1879, S. 941) ist das Rosengeraniumöl farblos, schwach grünlich, gelblich oder bräunlich, siedet bei 216 bis 220° und erstarrt bei 16° (nach Mierzinski noch nicht bei 0°. Das deutsche und französische Oel sind rechtsdrehend; das algerische ist linksdrehend. Nach Schimmel & Komp. hat afrikanisches Oel D = 0,899, solches von Réunion D = 0,891; letzteres ist grün gefärbt. Das Palmarosaöl hat einen sehr angenehmen und kräftigen Rosengeruch. Der Geschmack ist schwach bitterlich. In 70prozentigem Weingeist ist das Oel klar löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Im Jahre 1827 zeigte Recluz, daß Pelargonium roseum seinen angenehmen Geruch einem ätherischen Oele verdankte. Pleß stellte dasselbe 1846 durch Destillation des Krauts mit Wasser dar und erhielt hierbei ein sauer reagierendes Destillat, aus welchem auf Zusatz von Barytwasser sich ein neutrales Oel abschied, während aus dem wässerigen Anteil das Barytsalz einer neuen Säure, der Pelargonsäure $C_8H_{17}COOH$, erhalten wurde. Gintl (l. c. 1879) fand diese Säure auch im rohen Geraniumöl, dessen alkoholische Lösung daher sauer reagiert; den Hauptbestandteil macht aber Geraniol $C_{10}H_{18}O$ aus, eine angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, welche bei 232° siedet und mit Chlorzink destilliert Geranien $C_{10}H_{16}$ liefert. — Durch Joddämpfe färbt sich das Palmarosaöl braun; ebenso durch Einmischen des gleichen Volumens Schwefelsäure, wobei es einen heftig abstoßenden Geruch annimmt. Nitrose Gase (salpetrige Säure) färben das Geraniumöl apfelgrün.

Verfälschungen, Verwendung. Das Rosengeraniumöl wird häufig durch Grasöle (von Andropogonarten), ferner durch Kopaivaöl, fette Oele, Kokosöl (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451) verfälscht.

Um solche Zusätze aufzufinden, schüttelt man 5 Tropfen des Oeles mit 5 ccm 70 prozentigem Alkohol durch, wodurch reines Geraniumöl gelöst werden würde. Ferner wird Grasöl durch Jod braun gefärbt, Geraniumöl nicht; Salpeterige Säure färbt Rosengeraniumöl grün, Andropogonöl intensiv dunkelgelb; Schwefelsäure erteilt dem Grasöle einen starken Fettgeruch. Kokosöl scheidet sich als weiße Substanz aus, wenn man das verfälschte Oel mehrere Stunden im Probierglas durch Eis- oder Kältemischung abkühlt. —

Die Verwendung des Geraniumöls ist keine mannigfaltige. Es dient in der Parfümerie als rosenähnlich riechender Stoff; hauptsächlich aber wird es zur Verfälschung von Rosenöl benutzt. Endlich dient es auch als Ersatz des Rosenöls, besonders in der Tabakindustrie (Schnupftabak). Die besten Handelssorten sind das französische und das spanische Geraniumöl, und zwar werden die bräunlich gefärbten Oele bevorzugt. Das afrikanische Geraniumöl (von Algier) kommt diesen beiden besten Sorten nahe; sehr zu rühmen ist auch das Oel von Réunion. Als türkisches Geranium- oder Palmarosaöl wird gewöhnlich ein Grasöl in den Handel gebracht (nach Gintl von Andropogon Pachnodes); vergl. S. 211.

## 71. Das Kapuzinerkressenöl.

Kraut, Blätter und Samen der spanischen oder Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus L., Familie der Tropäolaceen) liefern ein ätherisches Oel. Die Kresse stammt aus Peru und wird in unseren Gärten ihrer gelb bis dunkelrot gefärbten, eigentümlich riechenden Blüten, wie ihres schnellen Wachstumes wegen vielfach angepflanzt; die Pflanze ist krautartig, mit klimmendem Stengel. Blüten und unreife Früchte schmecken scharf und dienen als Ersatz für Kapern. Das Oel ist von A. W. Hofmann untersucht worden (Berliner Berichte 7, 1874, S. 518). Kraut, Blüten und unreife Samen wurden mit Wasserdampf destilliert; das Destillat gab an reines Benzol das flüchtige Oel ab; der Ertrag war 0,025 Prozent. Das Oel begann bei 160° zu sieden und hinterließ noch bei 300° einen ziemlich bedeutenden braunen Rückstand. Die ersten Fraktionen rochen höchst widrig und enthielten Spuren von Schwefel, welche in den höheren Fraktionen gänzlich fehlten. Dagegen erwies sich das Oel als stickstoffhaltig. Beim Rektifizieren ergab sich als Siedepunkt der Hauptmasse 226° (korr. 231,9°). Dieses Oel war farblos, brach das Licht stark, besaß D = 1,0146 bei 18° und roch aromatisch. Beim Erhitzen mit Natrium trat Entwickelung von Cyan, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Entbindung von Ammoniak auf. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_7N$, und die nähere Untersuchung zeigte, daß hier Phenylessigsäurenitril $CH_2C_6H_5CN$ vorlag. Dieser Körper war aus allen Fraktionen zu erhalten. Aus dem mit Kalilauge völlig zersetzten Oele ließ sich eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes abdestillieren, so daß also neben Phenylessigsäurenitril noch Spuren eines Kohlenwasserstoffes und eines schwefelhaltigen Körpers in dem Oele enthalten zu sein scheinen.

# Sechste Gruppe: Oele der Terebinthinae. (Familien der Rutaceae, Aurantiaceae, Burseraceae und Anacardiaceae, Vitaceae und Euphorbiaceae.)

In diese Gruppe gehören einige der wichtigsten ätherischen Oele, welche ihres hohen Wohlgeruchs wegen eine ausgedehnte Verwendung finden, nämlich die Oele der Aurantiaceen. Die folgende Uebersicht ist nicht ganz vollständig.

Familie der Rutaceen, Rautengewächse.

Ruta graveolens L., Gartenraute. Aus dem Kraute erhält man das Rautenöl.

Diosma betulina. Die Blätter liefern das Bukkublätteröl.

Pilocarpus pennatifolius. Die Blätter enthalten das Jaborandiblätteröl.

Familie der Aurantiaceen, Pomeranzengewächse.

Citrus vulgaris Risso. Bitterer Orangenbaum. Die Blüten ergeben das Neroliöl, die Schalen das bittere Pomeranzenschalenöl.

Citrus Aurantium Risso. Apfelsinenbaum. Die Fruchtschalen liefern das süße Pomeranzenöl.

Citrus Bergamia Risso, Bergamottorangenbaum. Aus den Schalen erhält man das Bergamottöl.

Citrus Limetta Risso. Die Schalen enthalten das Limettöl.

Citrus Limonum Risso, Citronenbaum. Aus den Fruchtschalen erhält man das Citronenöl.

Citrus medica Risso, Cedratbaum. Die Fruchtschalen liefern das Cedroöl.

Familie der Simarubaceae.

Evodiaöl.

Familie der Burseraceen.

Balsamea Myrrha Engl. Das Harz gibt bei Destillation mit Wasser Myrrhenöl.

Boswellia Carteri Burtw. und B. papyrifera Hochst. liefern den Weihrauch, aus welchem man Weihrauchöl erhält.

Amyris Plumieri DC. und verwandte Pflanzen liefern das Elemiharz, woraus durch Destillation Elemiöl gewonnen wird.

Familie der Anakardiaceen,

Pistacia Lentiscus L. liefert Mastixharz, woraus Mastixöl zu erhalten ist.

Familie der Euphorbiaceae.

Croton Eluteria Benn. Die Rinde liefert das Kaskarillöl.

Die meisten der hier aufgeführten ätherischen Oele enthalten Limonen als Haupt- oder Nebenbestandteil; namentlich gilt dies für die Oele der Citrusarten. In allen Oelen finden sich auch (meist in geringer Menge) sauerstoffhaltige Körper, welche Träger des Geruchs zu sein scheinen. Besonders hervorgehoben sei das Auftreten von Methylnonylketon $CH_3COC_9H_{19}$ im Rauten-, vielleicht auch im Limettöl. Nur das Myrrhenöl ist schwerer als Wasser; alle übrigen Oel sind leichter. Die meisten flüchtigen Oele der Gruppe zeigen bei etwa 170° beginnendes Sieden und sind sehr empfindlich gegen Einwirkung von Licht und Luft. Während die Oele der Rutaceen keinen hervorragenden Wohlgeruch besitzen und die der Burseraceen und Anakardiaceen mehr kräftig, als hervorragend angenehm riechen, gehören die Oele der Aurantiaceen zu den wohlriechendsten ätherischen Oelen die es gibt, allen voran das kostbare Neroliöl.

## 72. Das Rautenöl.

Oleum Rutae. Essence de Rue. Oil of Rue.

Abstammung, Gewinnung. Die gewöhnliche Gartenraute (Ruta graveolens L., Familie der Rutaceen) stammt aus Südeuropa. Ihr stark riechendes Kraut dient als Gewürz, findet ferner medizinische Anwendung und liefert endlich bei der Destillation mit Wasserdämpfen das flüchtige Rautenöl. Gewöhnlich verwendet man frisches blühendes Kraut, welches im Durchschnitt 0,064 Prozent Oel ergibt; 100 Teile frisches sind gleich 22 Teilen trockenem Kraut, so daß sich für letzteres 0,35 Prozent berechnen. Die Angaben über den Ertrag sind sehr schwankend, was zum Teil wohl damit zusammenhängen dürfte, daß die Raute in wärmeren Ländern beträchtlich ölreicher ist als in kalten.

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Oel aus frischem Kraute ist grünlich, das aus trocknem Kraute gelblich gefärbt. Das Oel ist nicht besonders dünnflüssig, von starkem und unangenehm rautenartigem Geruche, sowie von bitterlich scharfem Geschmacke. Die Dichte beträgt 0,837 bis 0,91; die erste Zahl bei 18° ist von Will gefunden, während Williams (1889) für 15,55° die Zahlen 0,86 bis 0,871 feststellte. Als Siedepunkt wird gewöhnlich 218 bis 230, bez. 245° angeführt, während Williams 170 bis 195,6° fand. In gleichem Volumen Alkohol von $D = 0,85$ löst sich das reine Oel klar auf.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Rautenöl wurde zuerst von H. Will untersucht (1840), der ihm die Formel $C_{28}H_{56}O_3$ zuschrieb. Cahours fand dagegen (1845) darin Kaprinaldehyd $C_{10}H_{20}O$), was C. Gerhardt bestätigte (Liebigs Annalen 67, 1848, S. 242). Nach letzterem beginnt das Oel bei 218° zu sieden, worauf die Temperatur bis 236° steigt und hierbei stehen bleibt. Das Destillat zeigt den Siedepunkt 233° und ist ein Gemisch; fängt man dagegen das letzte Drittel des Destillates gesondert auf, so erhält man einen einheitlichen Körper $C_{10}H_{20}O$ (dem Menthol isomer), den „Rutylwasserstoff" oder, wie wir heute richtiger sagen, den Kaprinsäurealdehyd. In der That verhält sich nach Gerhardt das Rautenöl aldehydartig und soll bei Oxydation mit mäßig warmer Salpetersäure die Kaprinsäure liefern, während bei Einwirkung der Säure in Siedehitze sich Pelargonsäure bildet. Zu anderen Resultaten gelangte C. G. Williams (Liebigs Annalen 107, 1858, S. 374). Derselbe schied den Aldehyd des Rautenöles durch saures schwefligsaures Ammoniak ab und untersuchte ihn alsdann näher; er besaß die Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O = C_{10}H_{21}COH$, welches Aldehyd in die Acetylreihe gehören würde und von Williams Enodylaldehyd genannt wurde. Derselbe bildete eine farblose, nach Früchten riechende Flüssigkeit mit $D = 0,8497$ bei 15°, dem Erstarrungspunkte + 7° und dem Siedepunkte 213°. Ferner war im Rautenöle eine kleine Menge Laurinsäurealdehyd $C_{12}H_{24}O = C_{11}H_{23}COH$, eine bei 232° siedende Flüssigkeit, nachzuweisen. Der flüchtige Bestandteil des Rautenöles endlich ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$, während der schwer flüchtige, nicht aldehydartige Bestandteil des Oeles ein Kampher $C_{10}H_{18}O$ ist. — Eine andere Auffassung der Verbindung $C_{11}H_{22}O$ sprach W. Hallwachs aus (Liebigs Annalen 113, 1860, S. 107). Er unterwarf eine große Menge Rautenöl der fraktionierten Destillation und fand, daß das Sieden bei 160° begann; bei 160 bis 170° ging ein großer Anteil über; bis 240° war fast alles abdestilliert. Die von 205° an übergegangenen Destillate lieferten beim Schütteln mit saurem Ammoniumsulfit sofort eine weiße schleimige Ausscheidung, welche beim längeren Stehen in der Kälte sich in verfilzte Nadelmassen verwandelte. Beim Behandeln mit Kalilauge schied sich hieraus ein farbloses angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 213 bis 216° ab, welches der Formel $C_{11}H_{22}O$ in seiner Zusammensetzung entsprach. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprachen aber nicht

denen eines Aldehydes, sondern vielmehr denen eines **Ketons**. Das Destillat von 160 bis 205° enthielt nur Terpen, vielleicht absichtlich zugesetztes Terpentinöl. — C. **Harbordt** hat durch fraktionierte Destillation einen großen Anteil des Oeles isoliert, welcher bei 228° siedet. Diese Fraktion besaß die Formel $C_{11}H_{22}O$, an welcher nun wohl nicht mehr zu zweifeln ist. Die Verbindung war sehr schwer oxydierbar, was gegen die Annahme spricht, daß hier ein Aldehyd vorliege. Auch ließ sich keine Säure mit 11 Kohlenstoffatomen daraus darstellen. Endlich verband sich die Verbindung nicht direkt mit Ammoniak. Wahrscheinlich liegt also ein Keton, nämlich **Methylkaprinol** $CH_3COC_9H_{19}$ vor (**Liebigs** Annalen 123, 1862, S. 293). Diese Annahme bestätigten die Untersuchungen von A. **Giesecke** (Zeitschrift für Chemie 13, 1870, S. 428). Es wurden durch fraktionierte Destillation aus 500 g Rautenöl etwa 300 g eines bei 225 bis 226° siedenden Anteiles von D = 0,8268 bei 20,5° und der Formel $C_{11}H_{22}O$ erhalten. Die farblose klare Flüssigkeit roch schwach und angenehm nach Apfelsinen, zeigte im reflektierten Lichte schwach bläuliche violette Fluoreszenz und erstarrte bei + 6°, worauf sie bei 15° wieder schmolz. Durch Oxydation mit Chromsäure lieferte die Verbindung Essig- und Pelargonsäure, wodurch ihre Zusammensetzung als **Methylnonylketon** von obiger Formel bewiesen war. Auch E. v. **Gerup-Besanez** und F. **Grimm** (**Liebigs** Annalen 157, 1871, S. 275) gewannen und untersuchten das bei 200 bis 245° abdestillierende Keton des Rautenöles, dessen Dichte 0,8281 bei 18,7° war und fanden es vollständig identisch mit dem Methylnonylketon, dessen Synthese ihnen durch trockene Destillation von gleichen Molekülen essig- und kaprinsaurem Kalk gelungen war. —

**Sonach besteht das Rautenöl aus vorwiegend Methylnonylketon** $C_{11}H_{22}O = CH_3COC_9H_{19}$, gemischt vielleicht mit geringeren Mengen **Terpen** und **Kampher** $C_{10}H_{18}O$.

Was das Verhalten des Rautenöles gegen andere, als die bereits erwähnten Reagentien anbetrifft, so sei hervorgehoben, daß sich Jod in Rautenöl ohne Reaktion auflöst, nach **Williams** zu 121 bis 192 Prozent; ferner löst das Oel 0,29 bis 0,56 Prozent Aetzkali. Durch Schwefelsäure wird Rautenöl mit rotbrauner Farbe unter Erhitzung aufgelöst, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Salpetersäure oxydiert das Oel in der Wärme heftig. Chlor wird unter Salzsäureentbindung in Massen aufgenommen, wobei sich das Oel verdickt. Salzsäure färbt das Oel braun; wird die alkoholische Lösung des Rautenöles mit Chlorwasserstoff behandelt, bis dieselbe braun gefärbt ist und raucht, hierauf aber der Destillation unterworfen, so hinterbleibt ein Rückstand, welcher beim Vermischen mit Wasser ein lieblich nach Früchten riechendes Oel vom Siedepunkt 230 bis 235° ausscheidet (**Gerhardt**).

**Verfälschungen, Verwendung.** Das Rautenöl wird sehr gewöhnlich mit Terpentinöl oder Petroleum verfälscht; es enthält mitunter auch eine Beimischung von Weingeist oder billigeren Aurantiaceenölen. — Seine Verwendung ist nicht sehr bedeutend; äußerlich wird es zu ableitenden Einreibungen, innerlich bei Krämpfen, Menostase und Helminthiasis benutzt. Als Parfüm kommt das Oel nur ausnahmsweise bei Kräuteressigen in Frage. Nach **Hirzel** wird Rautenöl zur Bereitung des Oenanthäthers (in der Hauptsache Kaprinsäureäthylester) verwendet, welcher insbesondere bei der künstlichen Darstellung des Kognaks eine Rolle spielt. — Interessant ist, daß man dem Geruche der Raute, welcher äußerst verteilbar ist, für ein besonderes Schutzmittel gegen Krankheiten hielt. So befinden sich bei einem alten Brauche folgend im Gerichtssaal des Kriminalgerichts zu Newgate in London Rautenbüschel, deren Geruch deutlich wahrnehmbar ist; es schreibt sich das aus der Zeit her, als in den Gefängnissen von Newgate eine durch ein Insekt hervorgerufene Erkrankung unter den Gefangenen epidemisch war: Durch den Geruch der Raute wollten sich die Richter vor Ansteckung durch die vorgeführten Gefangenen bewahren (**Piesse**).

## 73. Das Bukkublätteröl.

Dasselbe wird aus den Blättern verschiedener Diosmaarten (Familie der Rutaceen) gewonnen, welche am Kap der guten Hoffnung wachsen; diese Blätter führen im Handel den Namen Bukko- oder Bukkublätter. Nach F. A. Flückiger ist es Diosma (s. Barosma) betulina, deren Blätter insbesondere in Frage kommen (Chem. Centralbl. [3] 12, 1881, S. 372). Diese Blättchen liefern bei der Destillation mit Wasser 0,5 Prozent (nach anderen bis 2 Prozent) eines flüchtigen Oeles, welches pfefferminzartig riecht und in Amerika als Arzneimittel Verwendung findet. Läßt man das Oel freiwillig verdunsten, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, das Diosphenol $C_{14}H_{22}O_3$, welches monoklin krystallisiert, bei 83° schmilzt, bei 233° siedet und in Alkalien sich leicht löst. Bei 205 bis 210° gibt das Oel ferner eine pfefferminzartig riechende Fraktion, welche optisch inaktiv ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt. — Neuerdings hat Y. Shimoyama das Diosphenol näher untersucht und ihm die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gegeben (Chemik. Ztg 12, 1888, Rep. S. 167). Durch Kochen des Diosphenols mit alkoholischer Kalilauge ergab sich eine neue Säure, die Diolsäure $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$ (fest, bei 96 bis 97° schmelzend, in Wasser schwer löslich), während Natriumamalgam das in Alkohol gelöste Diosphenol in Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$ verwandelt (Prismen, bei 159° schmelzend, in Alkohol und Aether schwer löslich).

## 74. Das Jaborandiblätteröl.

Die brasilianische Rutacee Pilocarpus pennatifolius liefert die in Deutschland offizinellen Jaborandiblätter. Diese Blätter enthalten das Alkaloïd Pilokarpin ($C_{11}H_{16}N_2O_2$), ein zweites Alkaloïd Jaborin und ein ätherisches Oel, von welchem hier die Rede ist. Das Jaborandiblätteröl wurde 1875 von Hardy beschrieben. Neuerdings haben Schimmel & Komp. das Oel dargestellt (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547). Der Ertrag aus den Blättern macht 0,4 bis 0,56 Prozent aus; die Jaborandirinde liefert sehr viel weniger von dem Oel. Das Oel ist von ungemein kräftigem Geruche und von mildem fruchtartigem Geschmack. Die Dichte beträgt 0,875. Der Siedepunkt liegt bei 178 bis 290°. Das Oel enthält ein (nach Hardy) bei 178° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, das Pilokarpen ($D = 0,852$; $[\alpha]_D = +1,21$; Chlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$, krystallinisch, bei 49,5° schmelzend) und liefert über 260° Destillate, welche in der Kälte erstarren; der hierbei sich bildende paraffinartige Körper schmilzt bei + 27 — 28°. — Der Kohlenwasserstoff „Pilokarpen" ist vermutlich Limonen, wofür auch spricht, das Pöhl die bei 174° siedende Fraktion direkt als dem Karven ähnlich bezeichnet; Karven ist aber identisch mit Limonen (Husemann).

## 75. Das Angosturarindenöl.

Durch Destillation der Angosturarinde (von Galipea Cusparia St. Hil.) erhält man $1^1/_2$ Prozent Oel von gelber Farbe und mild aromatischem Geschmack. Die Dichte beträgt 0,956 bei 15°. Das Oel wird zur Zeit noch von H. Beckurts näher untersucht (Schimmel & Komp. Bericht April 1890).

## Die flüchtigen Oele der Aurantiaceen.

**Allgemeines über die Abstammung und Gewinnung der Oele.** Die Familie der Pomeranzenblütler (Aurantiaceae, Hesperides, Agrumi) umfaßt eine große Anzahl immergrüner Bäume und Sträucher, deren Blüten und Früchte, teilweise auch Blätter, reich an ätherischem Oele sind. Es gibt ungefähr 60 Arten, deren Heimat das wärmere Asien zu sein scheint, während sie zur Zeit allgemein in den Mittelmeerländern, in Ostindien und teilweise in Amerika kultiviert werden. Im einzelnen sind hauptsächlich die folgenden Arten zu nennen.

1. Citrus vulgaris Risso = Citrus Aurantium $\alpha$. L. Bitterer Orangenbaum, gemeiner Orangen- oder Pomeranzenbaum. Die Blüten liefern das Orangeblüten- oder Neroliöl, die Schalen dagegen das bittere Pomeranzenschalenöl. — Hierher gehört noch Citrus Bigaradia Duh., Sevillaorange, aus dessen Blüten eine Sorte Neroliöl stammt, während die Fruchtschalen das Bigaradeöl liefern. — Die Blätter und unreifen Früchte dieser Pflanzen liefern das Petitgrainöl.

2. Citrus Aurantium Risso = Citrus Aurantium $\beta$. L. Echter oder süßer Orangenbaum, Apfelsinenbaum, Sinaapfelbaum. Aus den Schalen der Früchte erhält man das süße Pomeranzen- oder Apfelsinen- oder Portugalöl. Aus den unreifen Früchten, den Blättern u. s. w. wird ebenfalls Petitgrainöl gewonnen. Eine Varietät des Apfelsinenbaums, der Mandarinenorangebaum, enthält in den Schalen das Mandarinenöl.

3. Citrus Bergamia Risso, der Bergamottorangenbaum, liefert aus den Schalen der ausgewachsenen, aber noch grünen Früchte das Bergamottöl. Die Schalen von Citrus Limetta Risso = Citrus medica $\gamma$. L. liefern das Limettöl; doch wird auch dieses Oel als Bergamottöl bezeichnet, während man das Oel aus Blättern und jungen Zweigen von Bergamotte und Limette mit dem Namen Limettöl belegt. Weiter gehören hierher Citrus medica Cedra Risso, der Adamsapfel; Citrus Pompelmos Risso = Citrus decumana L., der Paradiesapfelbaum, dessen Blüten eine Art Neroliöl liefern; Citrus decumana Sieber, die Meloneneitrone u. s. w. Der Limettenbaum mit seinen Varietäten kann auch zu den Citronenbäumen gerechnet werden.

4. Citrus Limonum Risso = Citrus medica $\beta$. L., der Limonen- oder Citronenbaum. Die Schalen liefern das Citronenöl. Hierher gehört als Varietät Citrus Lumia Risso, die süße Limone, deren Früchte ebenfalls ein ätherisches Oel liefern. Und ferner sei hier Citrus medica Risso = Citrus medica $\alpha$. L., der Cedratbaum, angeführt, dessen Fruchtschalen das Cedrat- oder Cedroöl ergeben.

Ueber die Kultur der Orangen in Ostindien und Ceylon liegen sehr ausführliche Mitteilungen von E. Bonavia vor, auf welche hier nur verwiesen werden kann (Nature 41, 1890, p. 579).

Wollen wir die Oele der Aurantiaceen einteilen, so müßten wir drei Gruppen unterscheiden, nämlich:

a) Blütenöle: Neroli-, Citronenblütenöl.
b) Schalenöle: Apfelsinen-, Portugal-, Bigarade-, Citronen-, Cedro-, Bergamottöl.
c) Blätteröle: Limett-, Petitgrainöl (zum Teil auch aus unreifen Früchten u. s. w.).

Entsprechend dem Vorkommen des Oels in verschiedenen Pflanzenteilen ist auch die Art der Gewinnung zu wählen. Während die Blüten entweder nach Art der Parfümgewinnung ihres Wohlgeruchs beraubt oder extrahiert oder mit Wasser destilliert werden, ist die letztere Methode (Destillation) für Erzeugung der billigeren Oele unter (c) ausschließlich in Anwendung; die Schalenöle gewinnt man dagegen in der Regel durch Pressung.

Die Gewinnung der Blütenöle (Neroliöl) geschieht entweder durch Maceration oder durch Destillation mit Wasser. Bei der Maceration braucht man durchschnittlich 8 kg frische Orangenblüten, um 1 kg Fett genügend mit dem Wohlgeruch zu beladen. Durch Ausziehen von 4 kg der erhaltenen Pomade mit 4 l rektifiziertem Weingeist gewinnt man die Orangenblütenessenz, welche vollständig den Geruch der frischen Blüten besitzt. Die Destillation der Blüten mit Wasser geschieht ganz in der gebräuchlichen Weise; man erhält hierbei das reine Oel. Beachtet muß werden, daß das Wasser des Destillats noch sehr angenehm nach den Blüten riecht und als Orangenblütenwasser in den Handel kommt; freilich wird es oft auch bloß nachgeahmt, indem Wasser mit Neroliöl geschüttelt wird. Ebenso wird die Orangenblütenessenz imitiert durch Lösen von Oel in Weingeist. Diese Lösungen riechen aber minder gut, als die echte Essenz (Hirzel).

Die Gewinnung der Schalenöle geschieht durch meist sehr einfache Art der Pressung, nämlich nach dem Schwamm- oder dem Nadelverfahren, während die Rückstände alsdann noch mit Pressen vom zurückgehaltenen Oele befreit oder mit Wasser destilliert werden. Nach Stohmann ist die Gewinnungsweise der Oele an verschiedenen Orten verschieden. Auf Sicilien kommt hauptsächlich das Schwammverfahren zur Anwendung. Man schneidet die Fruchtschalen in 2 bis 3 Längsstreifen vom Fleische ab und spannt die Streifen mit der Hand konvex, wobei die Oelzellen platzen und der Saft herausspritzt. Den letzteren fängt man in einem untergehaltenen Schwamm auf. Ist der Schwamm vollgesogen, so drückt man ihn in ein irdenes Gefäß aus, in welchem sich der wässerige Fruchtsaft und das ätherische Oel sondern. So erhält man die wertvollsten Oele, die Essences préparées à l'éponge oder handgepreßten Oele. Zu 1 kg eines solchen Oels sind 1000 bis 1500 Früchte nötig. — Das Nadelverfahren beschreibt Piesse wie folgt. „Dieser Prozeß wird insbesondere für Darstellung des Citronenöls benutzt. Um das Oel aus den umschließenden Zellwandungen zu befreien, verwendet man ein besonderes Instrument, welches aus einer flachen Zinnschale von ungefähr 20 cm Durchmesser besteht. Die Schale hat einen Ausguß, um den Inhalt ausleeren zu können. Am Boden der Schale befinden sich zahlreiche starke und spitzige Messingnadeln, welche gerade sind und etwa 1 cm emporragen. Die Schale geht unten in eine Röhre mit 2 cm Durchmesser und 10 bis 15 cm Länge über, welche am unteren Ende verschlossen ist. (Vergl. **Taf. VI, Fig. 54.**) Der Arbeiter reibt die Citrone über die Spitzen der Nadeln und wechselt fortwährend mit der Berührungsfläche. Das heraustretende Oel fließt in die Röhre. Sobald letztere gefüllt ist, gießt man sie in eine andere Schale aus, in welcher sich das ätherische Oel von der es begleitenden Flüssigkeit trennt und so klärt." Der Apparat heißt nach Stohmann écuelle à piquer und liefert die Essences à l'écuelle oder E. au zeste. In Nizza hat der Apparat insofern eine Veränderung erfahren, als die Nadeln an einem gelochten falschen Boden sitzen, durch welchen die Flüssigkeit nach dem wirklichen Boden der Schale fließt. Von Zeit zu Zeit läßt man das Gemisch aus Oel und wässeriger Flüssigkeit in Klärgefäße ab. In Reggio, wo man vorzugsweise Bergamottöl gewinnt, hat man einen etwas anderen Apparat in Gebrauch. Hier kommen die Früchte (6 bis 8 Stück) in eine Blechschüssel, welche innen mit scharfen Rippen versehen ist; darauf wird ein innen ebenfalls gerippter Deckel

gesetzt, der die Früchte gerade berührt. Nunmehr setzt man den Deckel in Umdrehung, wobei die Fruchtschalen zerrissen werden und der Saft ausfließt. Der Boden der Schüssel ist als Sieb gestaltet; der Saft fließt in ein cylindrisches Gefäß ab, in welchem er zur Klärung gelangt. Nach Hirzel dreht man die Bergamotten in einer Art Blechtrichter herum, der innen mit Zähnen, wie ein Reibeisen, versehen ist; der Saft fließt durch den Hals des Trichters in ein untergestelltes Gefäß. — Der Apparat für das Nadelverfahren scheint überhaupt sehr verschiedene Gestaltung zu besitzen. Nach Mierzinski (Riechstoffe) besteht er aus einem Rohre, welches innen mit Nadeln besetzt ist und in welchem eine ebenfalls mit Nadeln besetzte Welle durch eine Kurbel bewegt wird. Von D. Monfalcone ist ein strizzatore thermopneumatico konstruiert worden, dessen wesentliche Einrichtung mit der eben besprochenen übereinstimmt, nur daß die Röhre oder Trommel hier doppelwandig ist und durch Einlaß von Dampf zwischen die beiden Wandungen geheizt wird; ferner fällt auch die nadelbesetzte Welle weg, wogegen die ganze Trommel in rasche Umdrehung versetzt wird.

Die eigentliche Pressung mit Hilfe irgend welcher Pressen wird gewöhnlich erst mit den Rückständen von dem Schwamm- oder Nadelverfahren vorgenommen (Mierzinski), welche in starke Leinwand geschlagen unter die Presse kommen. Im Gebrauch sind eiserne, für Handbetrieb eingerichtete Spindel- und Kniehebelpressen, während hydraulische Pressen sich nicht bewährt haben sollen, da sich das so abgepreßte Oel nicht schnell genug klärt. Das durch Pressung aus den Rückständen gewonnene Oel ist zwar wohlriechender, als das durch Destillation erhaltene, aber minder rein als das letztere. Daher unterwirft man die Rückstände auch vielfach der Destillation mit Wasser. Man erhält noch sehr beträchtliche Oelmengen, welche in der Regel zum Verschneiden der besseren Sorten dienen.

## 76. Das Neroliöl.

Oleum Aurantiorum florum, Oleum Neroli, Oleum Naphae. Essence de néroli ou des fleurs d'oranger. Essential oil of orange-flowers.

Abstammung, Gewinnung. Das Neroli- oder Pomeranzenblüten- oder Orangenblütenöl stammt, wie schon erwähnt, aus den Blüten von Citrus vulgaris Risso, dem gemeinen Orangen- oder Pomeranzenbaum, dessen Früchte die Pomeranzen oder bitteren Orangen sind. Allgemeines über die Gewinnung des Oels ist bereits angeführt worden; hier sollen einige genauere Angaben über den Baum selbst und die Ernte der Blüten, wie ihre Verarbeitung folgen (nach Piesse; ferner einem ebenfalls von Piesse herrührenden Aufsatz über die Blüteninduſtrie von Grasse im Soapmaker and Perfumer 1, 1889, p. 4; endlich nach Mitteilungen im Seifenfabrikant 7, 1887, S. 382 über die Gewinnung des Orangenblütenwassers). Der Orangenbaum wird aus Samen gezogen, den man in ein geschütztes, aber nicht bedecktes Beet aussäet. Ist die junge Pflanze ungefähr 1,20 m hoch geworden, so pflanzt man sie um und läßt sie ein Jahr in Ruhe wachsen. Alsdann pfropft man sie mit Schößlingen von Citrus vulgaris Risso oder Citrus Bigaradia Duhamel und pflegt die Pflanzen nunmehr mit großer Sorgfalt, indem man sie während des Sommers gut düngt und bewässert und im Winter den Stamm mit Stroh umwickelt.

Erst im vierten Jahre nach Umpflanzung blühen die Orangen, und zwar von Ende April bis Mitte Juni. Die Knospen werden im Zustande des Aufblühens gepflückt und an die Händler verkauft, welche sie wiegen und dann an einem kühlen Orte bis früh um 1 oder 2 Uhr liegen lassen, worauf sie in Säcke gefüllt und noch vor Sonnenaufgang an die Fabriken abgeliefert werden. Hier müssen sie sofort zur Destillation kommen. An besonders günstigen Tagen müssen bei Grasse 160 t Blüten zur Verarbeitung gelangen. Nach beendeter Blütezeit (Ende Juni) beschneidet man die Bäume; die abgeschnittenen Zweige und Aeste werden ebenfalls in die Fabriken geliefert, da man hier noch die Blätter zur Destillation verwendet. Im Herbst gräbt man den Boden um die Bäume um und düngt gut. Früher wurden Veilchen unter den Orangenbäumen gezogen, was man jedoch jetzt nicht mehr thut. Im Spätherbste werden dann die Früchte gebrochen, welche von den nicht abgepflückten Blüten stammen; sollen sie zur Gewinnung von ätherischem Oele dienen, so müssen sie noch grün sein. Uebrigens blühen die Bäume im Herbste ein zweites Mal. Die Blüten werden zur Oelgewinnung verwendet, hauptsächlich aber in Blumenbindereien geliefert (zu Brautbouquets).

Die Blüten der Orange liefern zwei verschiedene Wohlgerüche, je nach der Art, in welcher man sie behandelt. Werden die Blüten der Maceration unterworfen (Abgabe des Wohlgeruchs an ein Fett), so bekommt man die schon erwähnte Orangeblütenpomade; destilliert man dagegen die Blüten mit Wasserdampf, so ergibt sich das Neroliöl. Nur die Darstellung des letzteren ist hier zu besprechen. Die erste Sorte dieses Oels heißt nach Piesse néroli bigarade und stammt von Citrus vulgaris Risso oder C. Bigaradia Durh. Die Blüten von Citrus Aurantium Risso liefern das weniger gute néroli Portugal. Nach Hirzel, Mierzinski u. a. liegt die Sache jedoch gerade umgekehrt, indem die Blüten von Citrus Aurantium R. das feinste Neroliöl ergeben, das sogen. Blumenneroliöl oder néroli pétale, während die Blüten von Citrus vulgaris R. oder C. Bigaradia Duham. das weniger gute néroli bigarade enthalten. Nach Weidinger ist das Blütenöl in beiden Fällen gleichwertig, was als Bigaradneroli in den Handel kommt, dagegen aus Mischungen von Blüten, Schalen und unreifen Früchten erzeugt und daher weniger gut. Eine dritte bedeutend schlechtere Sorte bildet das Petitgrainöl (néroli petit grain), welches gar nicht zu den Blütenölen zählt, sondern vielmehr aus den Blättern und grünen Früchten verschiedener Citrusarten gewonnen wird (siehe später). Aus den Blüten von Citrus Pompelmus Risso, einer in Java heimischen Pflanze, läßt sich dagegen ein recht gutes Neroliöl gewinnen.

Die Destillation der Orangenblüten wird nun wie folgt vorbereitet und ausgeführt. Die Blumen werden auf den steinernen Boden eines dazu geeigneten Raums in Höhe von 15 bis 20 cm ausgebreitet und dann die Kelchblätter ausgelesen und beseitigt. Die Blumenblätter füllt man dann mit Hilfe eines Trichters aus Segeltuch in die Retorten und läßt aus Vorratsbehältern so lange Wasser zu, bis die Blüten davon bedeckt sind. Das Mannloch der Retorte wird hierauf geschlossen und das Wasser durch überhitzten Dampf, der eine geschlossene Schlangenröhre durchstreicht, zum Sieden gebracht. Wasser und Oel destillieren ab und werden kondensiert und in einer nach Art der Florentiner Flaschen eingerichteten Vorlage auf-

gefangen. Das Oel steigt an die Oberfläche und wird in der Vorlage zurückgehalten, während das Wasser abfließt. In der Vorlage befindet sich ein Stück Holz oder Kork, welches den Dampfstrom aus der Retorte zeitweilig unterbricht. Hierdurch gewinnen die Oeltröpfchen Zeit, sich zu vereinigen, weil die Gewalt des niedergehenden Stroms gebrochen wird, und entgehen so der Gefahr, mit weggeführt zu werden. Die ersten Anteile des abfließenden Wassers werden in großen verzinnten Kupfergefäßen mit etwa 2270 l Fassungsraum angesammelt und von hier aus, sobald Nachfrage vorhanden ist, in Glasballons oder verzinnte Kupferflaschen abgefüllt. Dieses Orangeblütenwasser findet eine sehr große Verwendung in Frankreich und England, und zwar als Schönheits- und Augenwasser, wie als Parfüm zu allen erdenklichen Zwecken. Das Neroliöl wird aus den Florentiner Flaschen mit einer Pipette abgesogen, filtriert und auf Flaschen gefüllt. 1000 kg Blüten ergeben ungefähr 1 kg Oel (0,1 Prozent).

Hauptgegend der Pomeranzenzucht ist die Umgebung von Vallauris, wo das stets gemäßigte und warme Klima das Wachstum der Bäume sehr begünstigt. Es befassen sich dort 15 Fabriken mit der Destillation von Orangenblüten; das Pflücken derselben beschäftigt 2000 Menschen; die jährliche Ernte beläuft sich gewöhnlich auf 1000000 kg. Der Preis der Orangenblüten hängt von der Güte des Jahres ab; so kosteten z. B. 1880 bis 1882 je 100 kg 22,5 bis 45 Mark, während der Preis 1883 auf 262,50 Mark stieg und 1886 wieder auf 56,25 bis 75 Mark fiel. Der Ertrag an Oel ist verschieden, je nach der Zeit, zu welcher die Blüten gepflückt wurden; die Ende April gelieferten Blüten geben in der Regel 0,05 Prozent Oel, die Ende Mai gepflückten 0,1 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das frisch bereitete Orangeblütenöl ist fast farblos; im Lichte färbt es sich alsbald rot. Es riecht äußerst angenehm nach Orangeblüten und schmeckt gewürzhaft und schwach bitterlich, an Pomeranzen erinnernd. Die Dichte des Oels beträgt 0,85 bis 0,9, nach Hanbury für zweifellos echtes Oel 0,889 bei 11° C., nach Schimmel & Komp. 0,885 bis 0,887. Das Oel reagiert neutral und ist im Wasser wenig löslich; doch genügt bereits die geringste gelöste Menge, um dem Wasser den angenehmen Geruch des Neroliöls zu erteilen. In Alkohol ist Orangenblütenöl leicht löslich, ebenso in 1 bis 2 Volumen Weingeist von D = 0,83. Versetzt man die klare weingeistige Lösung mit einem Ueberschuß von 90 prozentigem Spiritus, so trübt sie sich und scheidet bei längerem Stehen ein Stearopten aus. Das Neroliöl besitzt nach Stohmann gelbliche Farbe mit eigentümlich violetter Fluoreszenz. Das Neroliöl ist sehr stark rechtsdrehend.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Soubeiran und Capitaine besteht das Neroliöl aus zwei Bestandteilen, von denen der eine sich in Wasser reichlich löst, während der andere fast unlöslich darin ist. Ersterer wird durch Schwefelsäure rot gefärbt, eine Eigenschaft, welche auch dem Neroliöle selbst, wie dem Orangeblütenwasser zukommt. Döbereiner fand, daß Neroliöl unter dem Einflusse des Platinmohrs sich in eine eigentümliche Säure verwandle. Boullay und Plisson schieden aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von 90 prozentigem Alkohol eine feste Substanz ab, welche in Wasser unlöslich, in siedenden absoluten Alkohol wenig löslich war und bei der Analyse 83,76 Prozent C; 15,09 Prozent H; 1,15 Prozent O ergab, also wohl in Wirklichkeit ein Kohlenwasserstoff ist. Ueber diesen sog. Nerolikampher, die Auradine oder Aurade, machen Plisson und Boullay noch folgende Angaben.

Schon beim Aufbewahren scheidet Neroliöl dieses Stearopten ab; leichter erhält man es aber, wie schon erwähnt, bei Ausfällung mit Weingeist von D = 0,85, worauf man den Niederschlag aus ätherischer Lösung umkrystallisiert oder auch mehrfach mit Weingeist aus dieser Lösung ausfällt. Die Ausbeute beträgt nur 1 Prozent. Die Aurade bildet weiße, perlglänzende geruch- und geschmacklose, neutral reagierende Krystalle mit D = 0,913 bei 17°. Sie erweichen bei 50° und schmelzen bei 55° (Plisson) oder 100° (Boullay). Beim Wiedererstarren wird die Masse wachsartig; beim stärkeren Erhitzen sublimiert sie zum Teil unzersetzt. Gute Lösungsmittel sind kochender Weingeist, Aether, heiße Essigsäure und heißes Terpentinöl. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Stearopten nur ganz wenig in der Hitze, von Salzsäure und Kalilauge gar nicht angegriffen. Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. Nach den Untersuchungen von Gladstone (1863) zerfällt das Oel bei der Destillation in einen bei 173° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und ein sauerstoffhaltiges Oel, welch letzteres Fluoreszenz und den eigentümlichen Geruch der Orangeblüten besitzt. —

Offenbar sind die Untersuchungen des Oels noch nicht zur Genüge abgeschlossen; soviel scheint aber festzustehen, daß die Hauptmasse des Neroliöls durch ein bei 173° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ (Limonen) gebildet wird (99 Prozent), während eine geringe Menge eines Stearoptens (1 Prozent), Aurade genannt, den riechenden, im Wasser kaum löslichen Bestandteil des Neroliöls ausmacht.

Von chemischen Reaktionen des Oeles sind noch die folgenden zu nennen. Zunächst sei nochmals darauf hingewiesen, daß Neroliöl im Lichte und der Luft sich schnell verändert und dunkler färbt, wobei auch der Geruch minder angenehm wird. Nach Dannecy (Journ. Pharm. Chim. [3] 24, 1853, p. 204) kann man aus so verändertem Orangeblütenöle durch einfache Destillation ein völlig wohlriechendes, kaum gefärbtes und weniger leicht veränderliches Destillat erhalten. Das letztere stimmt nun allerdings nicht völlig, so daß sich Aufbewahrung des rektifizierten Oeles in wohl verschlossenen Flaschen an kühlen dunklen Orten empfiehlt. — Weiter ist der Einwirkung des Jods zu gedenken, mit welchem das Oel aufbraust und sich stark erhitzt, unter Bildung gelbroter und violetter Dämpfe; der Rückstand ist gelbbraun und weich, von säuerlich balsamischem Geruche. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte dunkelrötlichbraun und oxydiert es in der Hitze lebhaft. Schwefelsäure färbt Neroliöl dunkelrotbraun, wobei die Säure selbst rötlichgelbbraun gefärbt wird; die alkoholische oder wässerige Lösung des Oeles wird durch Schwefelsäure gerötet. Warme alkoholische Kalilauge löst das Oel in der Kälte mit gelbbräunlicher Farbe klar auf. Chlorwasserstoff scheidet aus dem Oele ein festes Chlorhydrat ab, welches in Geruch, Krystallform und Schmelzpunkt dem aus Citronenöl erhaltenen völlig gleicht und auch dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_{16}2HCl$ besitzt. Sonach ist der Kohlenwasserstoff des Neroliöles Limonen.

Verfälschungen, Verwendung. Da das Neroliöl im Preise sehr hoch steht, wird es massenhaft verfälscht, und zwar mit Weingeist, Ricinusöl, Petitgrainöl, Bergamottöl, Kopaivaöl u. s. w.

Mierzinski behauptet sogar, daß unverfälschtes Neroliöl überhaupt nicht in den Handel kommen, vielmehr sei z. B. néroli petale des Handels aus ungefähr $^4/_8$ Neroliöl, $^1/_8$ Bergamottöl und $^3/_8$ Petitgrainöl gemischt. Um Verfälschungen des Neroliöles nachzuweisen empfiehlt sich die Hagersche Schwefelsäureprobe (3 Tropfen Oel in 40 bis 50 Tropfen stärksten Weingeist gelöst, hierzu das halbe Volumen Schwefelsäure von D = 1,83 bis 1,836; mischen), wobei eine um so lebhaftere dunkelrotbraune Färbung auftreten muß, je frischer das Oel ist, während alle anderen Aurantiaceenöle eine hellere zum Teil abweichende Färbung bewirken. Ist jedoch fettes Oel zugegen, so tritt Dunkelfärbung auf, daher man sich in erster Linie von der Abwesenheit eines solchen überzeugen muß. Auch zu starke Schwefelsäure würde dunklere Färbung veranlassen. Fette Oele und Kopaivaöl im Neroliöl lassen sich nach Schramm so erkennen, daß man einen Docht mit einer alkoholischen Lösung (bez. Mischung) des Oeles tränkt und nun anbrennt. Ist der Alkohol verbrannt, so entwickelt sich Geruch nach angebranntem Oele, wie nach Kopaivaöl.

Das Neroliöl wird hauptsächlich zu feinen Parfümerien verwendet, so zu Taschentuchparfüms, wie Ungarwasser und kölnisches Wasser. In gleichem Sinne findet auch das Neroliextrait Verwendung, welches man durch Lösen von 16 g feinsten Neroliöls in 1 l rektifiziertem Weingeist erhält. Wesentlich feiner jedoch riecht die Orangeblütenessenz, welche man durch Ausziehen der bei der Maceration erhaltenen Orangeblütenpomade gewinnt (1 kg Pomade, 1 l Weingeist). Ueber die Verwendung des Orangeblütenwassers ist bereits gesprochen worden; auch hier unterscheidet man mehrere Sorten, von denen die beste beim Destillieren der Blüten mit Wasser, die schlechteste bei Gewinnung des Petitgrainöls abfällt. Ein mittelgutes Präparat erhält man durch Schütteln von Wasser mit Neroliöl.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß zu Zeiten, wo die Produktion an Neroliöl den Nachfragen nicht entspricht, die Fabrikanten auf Gewinnung der sonst üblichen großen Mengen Orangenblütenwasser verzichten und statt dessen durch Kohobieren des wässerigen Destillats den Ertrag an Neroliöl zu erhöhen suchen. Auch ist beachtlich, daß in Südspanien mit ausgezeichnetem Erfolge Versuche mit der Versendung von Orangeblüten gemacht worden sind. Die frisch gepflückten Blüten werden in Fässer gepackt, aus denen man nach der Füllung die Luft auspumpt (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. - 13, 1889, S. 1358).

Anmerkung. Durch die Leipziger Firma Schimmel & Komp. wird seit 1885 ein Präparat in den Handel gebracht, welches den Namen Nerolin führt. Dasselbe besitzt den Geruch der frischen Orangenblüten in konzentriertester Form und wird zum Parfümieren, namentlich von Seifen empfohlen. Es ist ein weißer, krystallinischer und absolut trockner Körper, der sich in 30 Teilen 95prozentigem Sprit oder in 25 Teilen fettem Oele, dagegen fast gar nicht in Wasser löst. Seiner ungeheuren Ausgiebigkeit und der Ausdauer seines Geruches wegen muß das Nerolin mit Vorsicht benutzt werden, hat sich aber zur Parfümierung billiger Seifen sehr bewährt (Chem. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — 10, 1886, S. 1324). Ueber die chemische Natur des Nerolins liegen keine Angaben vor, doch stimmen die angeführten Eigenschaften sehr gut zu denen des Stearoptens aus Neroliöl, der Aurade, welche ja auch Träger des Geruchs im Neroliöl ist.

## 77. Das Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii Corticis, O. Aurantiorum cort. Essence d'Écorce d'Oranges, E. d'Orange. Essential oil of Orange peels.

Abstammung, Gewinnung. Die Orangen enthalten in ihren äußersten Schalenschichten ein ätherisches Oel, welches sowohl durch Pressung, wie durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden kann. Man muß zwei chemisch nicht verschiedene, aber bezüglich des Geruchs nicht gleichwertige Pomeranzenschalenöle unterscheiden, nämlich

aus den Früchten von Citrus vulgaris R. das bittere Pomeranzenschalenöl (Oleum Aurantiorum amararum), welches das bessere ist, und

aus den Früchten von Citrus Aurantium R. das süße Pomeranzenschalenöl, Apfelsinenöl oder Portugalöl (Oleum Aurantiorum dulcium; Essence de Portugal), welches ein minder feines Oel ist.

Die frischen Orangenschalen sind so reich an Oel, daß man zur Gewinnung desselben das Auspressen mit der Hand und Auffangen des ausspritzenden Oels mit dem Schwamme benutzen kann. Auch das Nadelverfahren kommt zur Anwendung. In beiden Fällen bekommt man ein sehr feines Oel, muß aber dann die Rückstände noch durch Maschinenpressung oder Destillation von den bedeutenden Mengen an zurückgehaltenem Oele befreien. Gewöhnlich verwandelt man die Schalen der Orangen auf Reibeisen zu Brei, schlägt letzteren in Leinwand ein und bringt ihn unter Pressen. Die Gewinnung des Oels erfolgt im Dezember und Januar; die Ausbeute beträgt 2 bis 2,7 Prozent, und zwar ist sie bei der Destillation etwas geringer, als bei der Pressung. Das mindest fein riechende Oel wird durch die Destillation der frischen Schalen mit Wasser erhalten. Das beste Pomeranzenschalenöl kommt von Kalabrien, ein minder gutes aus Messina.

Physikalische Eigenschaften. Das süße Pomeranzenschalenöl oder Portugalöl oder Apfelsinenöl oder Orangeschalenöl ist gelb bis braun gefärbt, wird aber durch Rektifikation wasserhell, besitzt einen milde gewürzhaften Geschmack und einen angenehmen Apfelsinengeruch. Das aus reifen Früchten bereitete Oel hat im rohen Zustande $D = 0{,}8508$ bei 20°, im rektifizierten Zustande $D = 0{,}842$ bei 20°; dagegen das aus fast reifen Früchten gewonnene Rohöl $D = 0{,}8451$ bei 20° (nach Hoffmann-Pinther und Soltsien, Seifenfabrikant 7, 1887, S. 96). Der Siedepunkt liegt bei 174 bis 180°. Im gleichen Volumen Alkohol von 95 Prozent löst sich das Oel unter Trübung; erst nach und nach klärt es sich. Die Drehung im Laurentschen Halbschattenapparat bei 1 dm Flüssigkeitssäule ergab für Rohöl aus reifen Früchten + 94° 13′, aus fast reifen Früchten + 98° 30′, für rektifiziertes Oel 98° 45′. Der Geruch des Oels verändert sich bei Destillation für sich oder mit Wasser und wird ebenso „ranzig“, wenn man das Oel schlecht aufbewahrt; doch zeigt Portugalöl eine verhältnismäßig große Beständigkeit seines Geruchs. Das Oel gibt ein ganz schwaches Chlorophyllspektrum. — Das bittere Pomeranzenschalenöl ist ebenso, wie das süße, dünnflüssig und gelblich gefärbt, wird aber bei sorgloser Aufbewahrung dickflüssig und dunkler. Es besitzt einen sehr kräftigen, gewürzhaft erfrischenden Geruch und einen gewürzhaft bitterlichen Geschmack; durch letzteren ist es von Apfelsinenöl verschieden. Seine Dichte liegt zwischen 0,83 und 0,86. In 5 Teilen 90prozentigem Alkohol löst es sich noch nicht klar, wohl aber in absolutem Alkohol. Williams gibt die Dichte für Orangenöl zu 0,849 bis 0,853 bei 15,55° und den Siedepunkt zu 175,6 bis 177,2° an.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Soubeiran und Capitaine ist Pomeranzenschalenöl in seinem chemischen Verhalten identisch mit Citronenöl, d. h. es enthält einen bei 174° siedendem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das sogen. Hesperiden als wesentlichen Bestandteil. Auch Gladstone hat dieses Terpen erhalten. C. R. A. Wright und C. H. Piesse unterwarfen das Pomeranzenschalenöl der Destillation (Chemical News. 24, 1871, p. 147) und fanden, daß das Oel zwischen 175 und 180° fast vollständig abdestilliert. Nur eine geringe Menge 2,8 Prozent einer harzartigen Masse blieb zurück, die in heißem Alkohol etwas löslich war; sie besaß keinen Geruch, einen bitter aromatischen Geschmack und die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$. Beim Stehen erhärtete sie nicht. Das Destillat zeigte nach der Rektifikation den Siedepunkt 175 bis 177° und wurde durch Salpetersäure entweder vollständig verbrannt oder verharzt, während Chromsäure weniger energisch einwirkte; bei ersterer

Oxydation entstand etwas Oxalsäure, bei letzterer Essigsäure. Deshalb glauben Wright und Piesse dem Hesperiden die Konstitution $C_8H_{12} = CH - CH_3$ zusprechen zu sollen. Wright hat seine Untersuchungen dann fortgesetzt (Chemical News 27, 1873, p. 82, 180) und gefunden, daß der Körper $C_{20}H_{30}O_3$ bei 300° noch nicht flüchtig ist; ferner, daß das Pomeranzenöl etwa 0,3 Prozent Myristikol $C_{10}H_{16}O$ enthält, jedoch von ungewöhnlichem Geruche; endlich, daß das Hesperiden $C_{10}H_{16}$ bei 178° (korr.) siedet. Auch beobachtete er, daß Chromsäure neben Kohlen- und Essigsäure aus Hesperiden eine geringe Menge eines bei 210° siedenden Kamphers $C_{10}H_{16}O$ liefert. Wird Brom in gut gekühltes Hesperiden eingetragen, so entsteht ein Dibromid, welches durch Erhitzen in Bromwasserstoff und Cymol zerlegt wird; letzteres macht 80 Prozent vom angewendeten Hesperiden aus. Wallach konstatierte endlich (1884, 1885), daß das Pomeranzenschalenöl fast ausschließlich aus Hesperiden besteht; dieses aber, identisch mit Citren und Karven, nannte er bekanntlich Limonen.

Sonach steht fest, daß Pomeranzenschalenöl fast ausschließlich Limonen, daneben nur etwa 0,3 Prozent Myristikol und 2,8 Prozent eines Körpers $C_{20}H_{30}O_3$ enthält. Der letztere ist noch nicht näher untersucht und wohl durch Oxydation aus dem Oele entstanden.

Von chemischen Reaktionen seien die folgenden angeführt. Zunächst ist für Pomeranzenschalenöl (aber nur für reines!) die Leichtigkeit charakteristisch, mit welchem es mit Brom das Limonentetrabromid liefert. Auch Jod wird lebhaft aufgenommen, nach Williams zu 342 bis 348 Prozent; das Oel scheidet hierbei eine dunkelgefärbte Jodverbindung aus. Ueber die Einwirkung von Salpeter- und Chromsäure wurde bereits berichtet. Die Absorption von Aetzkali ist gering (0,38 bis 0,39 Prozent). In alkoholischer Kalilauge löst sich das Oel nur in der Wärme klar, scheidet aber in der Kälte sich mit goldgelber Farbe in der Hauptsache wieder aus.

Verfälschungen, Verwendung. Das Pomeranzenöl wird insbesondere mit Spiritus, Terpentinöl und schlechteren Aurantiaceenölen verfälscht.

Mischungen von Portugalöl und Terpentinöl ergeben das Limonentetrabromid nicht mehr; sie werden mit Alkohol von 95 Prozent zu gleichen Raumteilen geschüttelt, auch nach längerem Stehen nicht klar und besitzen ein durchaus verändertes Drehungsvermögen. Nach Watts (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 195) gibt gepreßtes Pomeranzenöl mit Neßlers Reagens eine hellgelbe Mischung, destilliertes dagegen eine dunkelgraue bis schwarze Flüssigkeit. Letztere Färbung liefern auch alte verharzte Oele mit Neßlerschem Reagens. Gepreßtes Oel soll beim Schütteln mit Chromsäure ein rotes Harz ergeben, welches sich fest an die Gefäßwandungen anlegt, während destilliertes Oel diese Erscheinung nicht zeigt.

Verwendet wird das Pomeranzenöl medizinisch als Korrigens innerlich (nur das bittere Pomeranzenöl); sonst dient das Oel zur Bereitung von Parfümerien und Likören. Das Portugalöl ist z. B. der wesentliche Bestandteil im Lissabon- oder Portugalwasser, einem Taschentuchparfüm.

Anmerkung.

Von H. Hänsel in Pirna werden sogenannte Patentöle oder Olea sine terpeno in den Handel gebracht, welche angeblich die betreffenden Oele frei von den nicht oder nicht angenehm riechenden Terpenen sind, also den Wohlgeruch der Oele in konzentrierter Form bieten. Ein solches Pomeranzenschalenöl besaß nach E. Geißler die Dichte 0,909, ein anderes nach Schmeißinger D = 0,9004 bei 15° und den Siedepunkt 215° der Hauptfraktion, sowie dem Drehungsvermögen + 36° im Halbschattenapparat von Schmid und Haensch bei 100 mm Säulenlänge (Chem. Centralbl. [3] 12, 1881, S. 505. — 19, 1888, S. 982). Das Oel gibt mit 60 bis 65 Teilen Spiritus von 70 Prozent eine klare Auflösung und mischt sich mit Alkohol von 88 Vol. Prozent im jeden Verhältnis. Das Drehungsvermögen im Wildschen Polaristrobometer bei 220 mm Länge betrug + 32°. Jod

hatte auf das Oel keine Einwirkung, desto energischer Natrium. Die Darstellung des Oeles soll durch fraktionierte Destillation bewirkt werden. Schimmel & Komp. in ihrem Jahresberichte sind der Ansicht, daß die Entfernung des Terpens aus dem leicht zersetzlichen Pomeranzenschalenöl nur auf Kosten der Güte des Oeles möglich sein wird und sich also nicht empfiehlt (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451).

## 78. Das Mandarinenöl.

Der Mandarinenorangenbaum ist eine Varietät des Apfelsinenbaumes (nach Luca Citrus Bigaradia Sinensis und Citrus Bigaradia myrtifolia). Die Schalen der Mandarinen liefern ein ätherisches Oel, welches S. de Luca untersucht hat (Journ. f. prakt. Chemie 75, 1858, S. 187). Die Mandarinen sind kleine Orangen, dern Schalen sehr angenehm riechen und deren in mehrere Fächer geteiltes Innere sehr gut und schwach süß schmeckt. Die Pflanze kommt häufig in Sizilien, gewissen Teilen von Kalabrien, in Algier, China u. s. w. vor. Da aber die Früchte einen ziemlich hohen Preis haben, so wird Mandarinenöl nicht in den Handel gebracht. Durch Auspressen der Schalen bekommt man ein goldgelbes, klares sehr bewegliches Oel von angenehmem Geruch und an Orangeschalen erinnerndem Geschmack. Bei 178° geht das Oel bis auf einen geringen Rückstand, den Farbstoff, über. Das Destillat ist farblos, riecht und schmeckt wie das Oel und besitzt $D = 0{,}852$ bei 10°. Seine Zusammensetzung ist die eines Terpens $C_{10}H_{16}$. Das Oel ist unlöslich in Wasser, dem es aber seinen Geruch erteilt, löslich im 10fachen Volumen Alkohol und in jeder Menge Schwefelkohlenstoff, Aether oder Eisessig. Es löst Jod, Brom, Harze, Oele, Wachs, Phosphor, Schwefel u. s. w. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es rot gefärbt, welche Färbung, bei Zugabe von Wasser unter Trübung in Gelb umschlägt. In der Wärme wird das Oel durch Schwefelsäure verkohlt. Kalte Salpetersäure färbt das Oel gelb, warme verharzt es. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht bei mehrtägigem Stehen ein krystallisiertes Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$, aus kleinen durchsichtigen Blättchen bestehend. Das Oel ist stark rechtsdrehend und fluoresziert im reinen Zustande bläulich. Es ist wohl anzunehmen, daß das Terpen des Mandarinenöles Limonen sei. Nach Stohmann kommt das Oel von Reggio aus in den Handel.

## 79. Das Petitgrainöl.

Essence de petit grain, de néroli petit grain.

Abstammung, Gewinnung. Das Oel wird durch Destillation von unreifen Früchten, Blüten, Blättern, jungen Schößlingen u. s. w. verschiedener Citrusarten gewonnen. Der Name rührt davon her, daß das Oel ursprünglich nur aus den „petit grains" dargestellt wurde, d. h. aus den kleinen grünen Früchten, welche der Blüte folgen. Man unterscheidet im Handel nach Piesse verschiedene Sorten, nämlich: Essence de petit grain doux aus den Blättern von Citrus Aurantium Risso; ferner Essence de petit grain limon aus den Blättern von Citrus vulgaris Risso; Essence de petit grain bigaré aus den Blättern von Citrus Bigaradia Duham. u. s. w. Letzteres ist das beste Petitgrainöl. Man sammelt die Schößlinge, bindet sie in Bündel und liefert sie in die Fabriken. Hier werden die stärkeren Schößlinge zerquetscht, die Blätter und jungen Zweige zerschnitten, worauf alles mit Wasser in die Destillierblasen gelangt (Mierzinski, Riechstoffe). Doch pflegt das Petitgrainöl des Handels ein Gemisch aus Oelen verschiedenster Herkunft zu sein.

Eigenschaften. Das Petitgrainöl riecht dem Orangenblütenöl ähnlich, aber bei weitem nicht so fein. Seine Farbe ist gelblich, sein Geschmack ähnlich dem des Orangenschalenöls und ziemlich mild. Seine sonstigen Eigenschaften wechseln sehr bedeutend mit den verwendeten Rohmaterialien.

Seine Dichte wird von Gladstone zu 0,8765 bei 15,5° angeführt. Es ist rechtsdrehend und in gleichem Volumen stärksten Weingeist löslich. Ueber seine Zusammensetzung liegen keine bestimmten Angaben vor; sie ist jedenfalls wechselnd, aber Limonen wird wohl stets der Hauptbestandteil sein. Neben dem besonders geschätzten französichen Petitgrainöl kommt neuerdings amerikanisches in den Handel (von Assuncion in Paraguay aus), welches der südfranzösischen und algerischen Essenz eine schwere Konkurrenz bereitet. Leider wird in Südamerika beträchtlich mehr erzeugt als Absatz zu finden vermag. Während 1885 nur 853 kg aus Paraguay ausgeführt wurden, betrug der Export 1887 bereits 3089 kg. Die Folge davon war, daß 1879 1 kg beste Ware 45 Mark und 1889 nur 20 bis 22 Mark kostete. Neuerdings scheint jedoch die Erzeugung des Oels eingeschränkt worden zu sein (Schimmels Bericht, Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — 12, 1888, S. 1396. — 13, 1889, S. 451, 1359).

Verwendung. Das Oel wird insbesondere zum Parfümieren von Seifen, doch auch zur Erzeugung von Parfüms, namentlich von kölnischem Wasser verwendet. Verfälscht wird es ähnlich wie Neroliöl, dient aber selbst in sehr beträchtlichem Maße zum Verfälschen feinerer Citrusöle.

## 80. Das Bergamottöl.

Oleum Bergamottae. Essence de bergamote. Oil of Bergamot.

Abstammung, Gewinnung. Die Frucht des Bergamottcitronenbaums (Citrus Bergamia Risso; Citrus Bergamia var. vulgaris Risso et Poiteau) enthält in ihrer dünnen goldgelben Schale das Bergamottöl. Dasselbe sitzt in den äußersten Schichten der Schale in kleinen Zellen eingeschlossen und wird durch das Nadelverfahren oder durch Pressung gewonnen. Die beste Sorte wird durch erstere Methode erhalten, aber ungefähr 4/5 des verkauften Oels sind durch Auspressen der Fruchtschalen oder durch Destillation derselben mit Wasser gewonnen. Der Ertrag ist der beste von allen Aurantiaceenölen, nämlich bis zu 3,44 Prozent. 100 Früchte ergaben 85 bis 90 g Oel. Das Bergamottöl wird nach Hoffmann-Pinther und Soltsien (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 96) im November aus ausgewachsenen, aber noch grünen Früchten dargestellt, welche dann noch so fest sind, daß man sie mit Maschinen abraspeln kann. Hierbei fließt die Hauptmasse des Oels ab. Die zerkleinerten Schalen werden dann noch gepreßt. Das Oel muß man absetzen lassen und dann noch mehrfach filtrieren. Bei der ganzen Arbeit darf das Oel mit keinem Metall, außer mit Eisen, in Berührung kommen. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Bergamottöl (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 57): als beste Bergamote extrait à la main, welches nach dem Schwammverfahren nach vorheriger Aufquellung der Schalen in Wasser gewonnen wird; als zweite Sorte Bergamote durée oder mûre und als dritte Essence de bergamote schlechtweg. Die letzten beiden Sorten ergeben sich beim Auspressen der ganzen Früchte in hölzernen Pressen mit gewelltem Boden. Das schlechteste Produkt liefert die Destillation.

Physikalische Eigenschaften. Das frische Bergamottöl sieht weingelb bis honiggelb aus, wird aber bei der Aufbewahrung in kupfernen Gefäßen grün gefärbt. Der Geruch des Oels erinnert gleichzeitig an Orangen und Citronen; der Geschmack ist gewürzhaft und bitterlich. Mit Wasser

destilliertes Bergamottöl ist farblos, hält sich aber noch schlechter, als das nicht rektifizierte Oel. Wird Bergamottöl in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so wird es trübe, färbt sich bräunlich und nimmt unter Verharzung einen terpentinähnlichen Geruch an. Man muß es daher in luftdicht verschlossenen, gänzlich gefüllten Flaschen an kühlen, dunklen Orten aufbewahren. Das Bergamottöl ist in 0,83 Teilen absoluten Alkohols und in gleichen Teilen 95prozentigem Spiritus klar löslich; ebenso löst es sich in 4 Teilen Eisessig. Die Dichte wird verschieden angegeben, nämlich zwischen 0,85 und 0,89; nach Williams (1889) ist $D = 0,878$ bis 0,879 bei 15,55°; nach Mierzinski (Riechstoffe) für rektifiziertes Oel = 0,8611. Der Siedepunkt liegt nach Hoffmann und Soltsien bei 183 bis 183,5° für rohes und bei 164,5° für rektifiziertes Oel; nach Williams bei 187,78 bis 190°. Das Bergamottöl ist rechtsdrehend, und zwar beträgt für Natriumlicht und 1 dm Flüssigkeitssäule die Drehung + 10,5 bis 13° bei rohem und + 25° 58′ bei rektifiziertem Oel, so daß also für letzteres eine beträchtliche Zunahme des Rotationsvermögens zu konstatieren ist. Das Oel zeigt im Spektroskop ein Chlorophyllspektrum. Bei langem Stehen setzt das Oel bei 160° schmelzende Krystallblättchen ab; einige Grade unter 0° erstarrt es vollständig.

### Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Bergamottöl wurde zuerst 1840 von Soubeiran und Capitaine untersucht, welche darin wenigstens zwei verschiedene Bestandteile nachwiesen, von denen der eine, flüchtigere ein ziemlich bedeutendes Drehungsvermögen besitzt, der andere minder flüchtige inaktiv ist. Wenigstens der eine, wahrscheinlich aber beide Anteile sind Terpene $C_{10}H_{16}$. Außerdem scheint noch eine geringe Menge eines schwer flüchtigen sauerstoffhaltigen Körpers darin enthalten zu sein (72,1 Prozent C; 10,8 Prozent H; 17,1 Prozent O). Nach Ohme wäre das Bergamottöl als Terpenhydrat gemischt mit einem nicht näher untersuchten Anteil aufzufassen. Ohme sowohl, wie Mulder fanden in dem (oben erwähnten) krystallinischen Absatz des Bergamottöles einen in Nadeln krystallisierenden Körper, das Bergapten, welcher bei 206° schmilzt, unzersetzt flüchtig, geruchlos und in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich ist. Die einfachste für das Bergapten passende Formel wäre $C_3H_2O$ (66,3 Prozent C; 3,8 Prozent H; 29,9 Prozent O). In neuerer Zeit ist das Bergapten wieder von R. Godefroy untersucht worden (Chem. Centralbl [3] 12, 1881, S. 372). Derselbe bestätigt im allgemeinen die schon angeführten Beobachtungen über die Eigenschaften dieses Körpers, führt aber den Schmelzpunkt zu 180° an und hat beobachtet, daß Bergapten schon vor dem Schmelzen sublimiert. In konzentrierter Schwefelsäure, wie in Natronlauge ist es löslich und wird aus ersterer durch Wasser, aus letzterer durch Säure unverändert gefällt. Seine Formel ist $C_{11}H_{10}O_4 = C_{11}H_6O_2 + 2H_2O$, was mit der oben angeführten nicht übereinstimmt. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhält man daraus die feste Bergaptensäure $C_3H_6O_{10}$. Durch Francke war (1880) die Formel des Bergaptens mit $C_{17}H_{16}O_5$ und sein Schmelzpunkt mit 181 bis 182° angeführt worden. Nach W. A. Tilden und Ch. R. Beck bildet die aus Bergamottöl krystallisierende Verbindung farblose bei 270 bis 271° schmelzende Säulen (Chemisches Centralblatt 61, 1, 1890, S. 719). Jedenfalls fehlt also über das Bergapten noch die nötige Klarheit. Dagegen haben die Untersuchungen Wallachs zweifellos als Hauptbestandteil des Bergamottöles das Limonen $C_{10}H_{16}$ nachgewiesen. Derselbe ist in der bei 175 bis 180° übergehenden Fraktion enthalten. Die recht beträchtliche Fraktion von 180 bis 190° wurde nicht näher untersucht; dagegen enthielt der über 190° siedende Anteil Dipenten.

Somit besteht das Bergamottöl aus vorwiegend Limonen mit wenig Dipenten und Bergapten, sowie nicht unbeträchtlichen Mengen eines nicht näher bekannten Körpers gemischt. —

Von sonstigen chemischen Eigenschaften und Reaktionen des Bergamottöles sind die folgenden hervorzuheben. Gegen Jod verhält es sich wie das Neroliöl; nach Williams nimmt es 247,9 bis 283,7 Prozent Jod auf. Auch Aetzkali wird von Bergamottöl absorbiert (8,78 bis 11,43 Prozent). Salpetersäure färbt das Oel bräunlichgelb, sich selbst grünlichgelb, und verharzt das Oel beim Erhitzen vollständig. Schwefelsäure liefert zunächst eine trübe Mischung, woraus die Säure sich hell rötlichgelb gefärbt abscheidet, während das Oel gelbbraun (vorherrschend gelb) erscheint. In alkoholischer Kalilauge löst sich Bergamottöl klar mit goldgelber Farbe; in der Wärme wird die Lösung trüb und bräunlich. Chlorwasserstoff liefert ein flüssiges Dichlorhydrat. Phosphorpentoxyd erhitzt das Oel stark; es destilliert ein citronenähnlich riechender Kohlenwasserstoff ab. — Das Bergamottöl reagiert sauer, was von einem geringen Essigsäuregehalt herrühren soll.

Verfälschungen, Verwendung. Das Bergamottöl wird mit Spiritus, Mandelöl, Pomeranzenschalenöl, hauptsächlich aber mit Citronenöl verfälscht.

Die Beimischung von Alkohol läßt sich durch Zusatz der gleichen Mengen an reinem Oliven- und Mandelöl nachweisen, da bei Gegenwart von Weingeist die Oele sich nicht mischen, mit reinem Oele dies dagegen leicht thun. Auch durch Zusatz von Weingeist soll man gewisse Verfälschungen nachweisen können; das reine Oel wird blaßgraugelb, bildet einen Bodensatz, der fest anliegt und flockig ist, und nach zwei Tagen ganz unbedeutend geworden ist.

Verwendet wird das Bergamottöl vorzugsweise in der Parfümerie zur Bereitung von kosmetischen Mitteln, zum Parfümieren von Seifen, auch in der Likörfabrikation. Vermischt mit anderen ätherischen Oelen erhöht es deren Wohlgeruch und verleiht namentlich den Gewürzölen eine Lieblichkeit, wie kein anderer Zusatz. Eine Lösung von 210 g Bergamottöl in 4 l rektifiziertem Weingeist bildet den Bergamotteextrakt, welcher insbesondere zu Taschentuchparfüms benutzt wird. Das Bergamottöl wird gewöhnlich in kupfernen, innen verzinnten Ramièren oder Estagnons verkauft, die 25 bis 30 kg Inhalt besitzen. Nimmt es hierbei wegen mangelhafter Verzinnung der Ballons Kupfer auf, so gewinnt es eine smaragdgrüne Farbe. Solches Oel zeigt ein verändertes Chlorophyllspektrum: es wird nämlich mehr Gelb und Rot absorbiert, während das Blau heller erscheint. Das gesuchteste Bergamottöl stammt von Messina.

## 81. Das Limettöl.

Aus den Schalen der Frucht von Citrus Limetta Risso = Citrus medica γ. L. erhält man durch Pressung das Limettöl (Oleum Limettae. Essence de lime ou limette. Lime-oil, oil of rind Limetta). Nach Mierzinski stammt dasselbe jedoch aus den Blättern und jungen Sprößlingen des Limettbaumes und wird durch Destillation derselben mit Wasser gewonnen. Das Oel ist dem Bergamottöl ähnlich, besitzt aber einen etwas abweichenden, fein aromatischen Geruch und einen brennend kampherartigen, lange nachhaltenden Geschmack. Es ist gelb gefärbt, reagiert sauer und hat D = 0,877 (Mierzinski) oder 0,931 (Maier). In Weingeist ist es schwer löslich; bei 170° fängt es an zu sieden. Nach Dumas besteht es aus Terpen $C_{10}H_{16}$ (Journ. f. prakt. Chemie 4, 1835, S. 435), während Mierzinski (Riechstoffe) als Bestandteile des Oeles anführt; Limonen $C_{10}H_{16}$, Siedepunkt 176°; Terpinol $C_{10}H_{17}OH$; Methylnonylketon $CH_3COC_9H_{19}$; Diterpen $C_{20}H_{32}$. Nach W. A. Tilden und Ch. R. Beck (Chemik. Ztg. 14, 1890, S. 377) krystallisiert aus dem durch Handpressen erhaltenen Oele von Citrus limetta eine Substanz von der Formel $C_{16}H_{14}O_6$, welche sie Limettin nennen. Dieselbe bildet kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122° und liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin-, Essig- und Ameisensäure. Aehnliche Stoffe liefert auch Citronenöl ($C_{14}H_{14}O_6$, Schmelzpunkt 116°) und Bergamottöl Schmelzpunkt 270 bis 271°. Seiner Verwendung in der Parfümerie ist der hohe Preis hinderlich. Nach Stohmann kommt das Oel von Montserrat aus in den Handel.

## 82. Das Citronenöl.

Oleum Citri. Essence de citron, de limon. Oil of citron, Lemon oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Früchte des Citronen- oder Limonenbaums (Citrus Limonum Risso = Citrus medica β. L.) enthalten in ihrer Schale das ätherische Citronen- oder Limonenöl. Citronen und Limonen sind zwar nicht völlig gleich (die Limonen sind kleiner, länglicher, mit dünnerer Schale, etwas ölärmer und saurer, als die Citronen), aber das aus ihnen gewonnene flüchtige Oel weist keine Unterschiede auf. Die Gewinnung des Citronenöls geschieht von Ende November ab, zu welcher Zeit die Früchte noch grünlichgelb sind. Das feinste Oel erhält man durch das Schwammverfahren. Gewöhnlicher jedoch stellt man es durch Pressung der Schalen dar (Essence de citron au zeste), wobei man ein gutes Oel von schönem Geruche und entschiedenem Citronengeschmack erhält. Schlechteres Oel liefert die Destillation der Schalen mit Wasser (Essence distillée, Essence de limons). Das Citronenöl bedarf der Klärung; nach Cobb ist in vielen Fällen das Ausschütteln mit warmem Wasser als einfaches und wirksames Reinigungsmittel zu empfehlen. Das Wasser scheidet sich bei genügend langem Stehen wieder ab und ein dicklicher Absatz bildet sich, von dem man das Oel leicht fast vollständig abgießen kann. So gereinigtes Oel ist wesentlich beständiger als bloß geklärtes, da die schleimigen Stoffe, welche letzteres doch noch enthält, die chemische Veränderung des Oels in Licht und Luft sehr zu begünstigen scheinen. Jedenfalls muß aber auch das gereinigte Citronenöl in gefüllten gut verschlossenen Gefäßen an dunklen, kühlen Orten aufbewahrt werden. — Die Hauptmasse des Citronenöls kommt von Messina aus in den Handel. Der Ertrag an Oel wird von Rayband zu 1,84 Prozent angegeben. Um 1 kg Oel zu erhalten sind bei der Pressung die Schalen von ungefähr 110 Citronen, dagegen bei der Destillation von 150 bis 450 Citronen nötig; man erzielt aber im letzteren Falle sogar die bessere Oelausbeute, wenn man die Schalen von der Destillation gehörig zerkleinert, z. B. nach Trautwein mit Glaspulver zerstößt, damit die Oelzellen gehörig geöffnet werden.

Physikalische Eigenschaften. Das gepreßte Citronenöl ist gelblich gefärbt, riecht sehr angenehm nach Citronen und schmeckt ebenso, jedoch gleichzeitig scharf gewürzhaft. Es reagiert sauer und besitzt D = 0,851 bei 15° (Flückiger 1856), D = 0,855 bis 0,871 bei 15,55° (Williams 1889) oder = 0,8541 bis 0,8548 für rohes und 0,8611 bei 20° für rektifiziertes Oel (Hoffmann und Soltsien 1887), dagegen nach Mierzinski (Riechstoffe) 0,8492 für rektifiziertes Oel. Der Siedepunkt liegt bei 170 bis 176° für rohes und 164,5° für rektifiziertes Oel, nach Williams bei 174,5 bis 175,6° für feinstes englisches Oel des Handels. Das Oel ist nach Mierzinski (Riechstoffe) linksdrehend, wenn auch ganz schwach, nach allen anderen Autoren stark rechtsdrehend. Nach Hoffmann-Pinther und Soltsien beträgt die Drehung bei 1 dm Länge der Flüssigkeitssäule im Laurentschen Halbschattenapparat für rohes Oel +56° 30′ bis +60° 32′, dagegen für rektifiziertes Oel +62° 57′. Wird Citronenöl im geschlossenen Rohre auf 300° erhitzt, so verändert sich sein Drehungsvermögen nicht (wohl aber nimmt bei gleicher Behandlung das des Terpen-

tinöls sehr wesentlich ab!). Ueber das destillierte Citronenöl macht W. A. Tilden (Jahresb. der Chemie 1879, S. 943) folgende Mitteilungen. Das Oel ist blaßgelb, hat $D = 0{,}85$ bei 20° und zeigte bei 100 mm Schichtenlänge im Wildschen Polaristrobometer die Ablenkung +58° 34′ und +59° 16′. Es destilliert fast vollständig zwischen 177 und 250°. Der Geruch des destillierten Oels ist minder fein als der des gepreßten, der Geschmack etwas bitterlich und scharf aromatisch. Die Farbe ist im ganz frischen Zustande wasserhell. — Das Citronenöl beider Art ist im Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in gleichen Raumteilen Weingeist von 95 Prozent, oder in absolutem Alkohol, ferner in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Wird Citronenöl sehr lange aufbewahrt, so scheidet es ein Stearopten ab (das destillierte Oel soll dies nicht thun!); ebenso wird es erst durch die Aufbewahrung sauer. Das Citronenöl löst Oele, Harze, Schwefel, Phosphor u. s. w. auf.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Blanchet und Sell besteht das Citronenöl aus zwei Terpenen $C_{10}H_{16}$, wovon der eine Citren oder Citronyl, der andere Citryl oder Citrilen genannt wird (Liebigs Annalen 6, S. 260); ersteres bildet ein festes Dichlorhydrat, den künstlichen Citronenölkampher, welches bei 41 bis 44° schmilzt. Das Citryl dagegen bildet ein flüssiges Chlorhydrat. Wird Citronenöl rektifiziert, so hinterläßt es einen unbedeutenden krystallinischen Rückstand, den (natürlichen) Citronenölkampher, welcher nach Mulder (Liebigs Annalen 31, S. 69) bei 45° schmilzt und über 100° destilliert, in kochendem Wasser reichlich löslich ist und die Formel $C_{10}H_{18}O_5$ besitzt. Soubeiran und Capitaine glauben daß Citren und Citryl, bezüglich deren Chlorhydrat, erst bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Oel entstehen (Liebigs Annalen 34, S. 317); doch fand auch M. Berthelot zwei verschiedene Bestandteile im Citronenöle auf (Journ. f. prakt. Chemie 59, 1853, S. 137, 140), insofern bei der Destillation im luftleeren Raume zuerst eine Flüssigkeit mit dem Drehungsvermögen + 56,4°, später mit + 72,5° überging, beide Male bei 100 mm Länge und Einstellung auf die Uebergangsfarbe. Die zweite Fraktion enthielt 3 Prozent Sauerstoff. In der Retorte blieb eine sauerstoffhaltige, flüchtige krystallisierte Substanz zurück (mit 58 Prozent C; 7,5 Prozent H; und 34,5 Prozent O), der Citronenölkampher, welcher über 100° schmilzt, im Wasser unlöslich und in warmem Alkohol etwas löslich ist (abweichende Angaben, vergl. oben Mulder). A. Oppenheim fand, daß Citronenöl zum größten Teile bei 173 bis 174° übergeht und bei 185° nur einen geringen harzartigen Rückstand läßt (Berliner Berichte 5, 1872, S. 627, 628). Es bildet mit Brom ein Terpendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, welches beim Erhitzen mit Anilin in zugeschmolzener Röhre (auf 190° 8 Stunden lang) sich unter Abspaltung von Cymol zersetzt. Das Cymol aus Citronenöl verhielt sich genau so wie jenes aus amerikanischem Terpentinöl, so daß die Terpene der beiden Oele als identisch anzusehen sind; das Terpen des amerikanischen Terpentinöles ist aber Rechtspinen. Weiter hat W. A. Tilden (1879, l. c.) durch Fraktionierung des destillierten Citronenöles drei Destillate und einen Rückstand erhalten. Zuerst geht ein Terpen über, welches identisch mit dem Hauptbestandteil des französischen Terpentinöles sein soll, also Linkspinen wäre. Eine zweite Fraktion siedet bei 176° und enthält Citren, also nach Wallachs Bezeichnung Limonen, welches sich jedoch in einigen Stücken von den Limonen des Orangenöles unterscheiden soll. Das dritte Destillat besteht aus Cymol $C_{10}H_{14}$. Das vierte Destillat siedet über 200°, ist rechtsdrehend und hat die Formel $C_{10}H_{18}O$. Der Destillationsrückstand endlich ist dicklich und besteht zum Teil aus Polyterpenen, zum Teil wahrscheinlich aus einem Essigsäureester der Formel $CH_3COOC_{10}H_{17}$, welcher sich in der Hitze in Terpen und Essigsäure zerlegt. C. R. A. Wright fand in einem Citronenöle als Hauptbestandteil einen Kampher $C_{10}H_{18}O$, welcher den Siedepunkt 199 bis 205° besaß und mit Phosphorsäureanhydrid Terpen, mit Brom Cymol lieferte (Husemann). G. Bouchardat und J. Lafont untersuchten die Chlorhydrate, welche die einzelnen Fraktionen des Citronenöles ergaben (Comptes rendus 101, 1885, p. 383), und fanden dabei, daß der größte Teil des Oeles aus Citren (Limonen) besteht, welches bei 178° kocht,

ein sehr starkes Rechtsdrehungsvermögen besitzt (+ 105°) und mit Chlorwasserstoff ein festes Dichlorhydrat liefert. Außerdem sind noch mehrere Terpene vorhanden, welche über 162° sieden und Monochlorhydrate liefern. Endlich wurde ein wenig Cymol nachgewiesen. O. Wallach (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 290) wies in dem bis 200° übergehenden Anteile des Citronenöles zwei Terpenen nach, von denen das eine unter 170° siedet, direkt kein festes Bromid liefert, wohl aber durch Erhitzen auf 250 bis 270° in einen Kohlenwasserstoff verwandelt wird, welcher leicht das bei 124 bis 125° schmelzende Tetrabromid ergibt, und also Pinen ist, während das andere Terpen zwischen 175 bis 180° siedet und leicht ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid bildet, also Limonen ist. — J. Lafont hat aus 6 kg Citronenöl ungefähr 100 g eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffes vom Siedepunkt 164° erhalten (1,67 Prozent), während der Hauptbestandteil durch das rechtsdrehende Limonen gebildet wird. Dasselbe siedet bei 175 bis 178° und besitzt $[\alpha]_D = + 93°$. (Bull. Soc. Chim. N. S. 48, 1887, p. 777. — 49, 1888, p. 17). Nach W. A. Tilden und Ch. R. Beck scheidet Limonenöl beim Stehen eine bei 116° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ aus (Chemisches Centralblatt 61, 1, 1890, S. 719). Nach Schimmel & Komp. (Bericht Okt. 1888, 1890) enthält das Citronenöl 7,5 Prozent eines Aldehyds $C_{10}H_{16}O$, Citral genannt, mit D = 0,899 bei 15° und dem Siedepunkt 228 bis 229°. Er riecht nach Citronenöl und ist in Spiritus klar löslich.

Faßt man alles, was über die Zusammensetzung des Citronenöls bekannt geworden ist, zusammen, so ergibt sich folgendes. Hauptbestandteil des Oels ist Limonen $C_{10}H_{16}$; in geringen Mengen findet sich ferner Pinen $C_{10}H_{16}$ (nach Lafont etwa 1,67 Prozent). Ob das Pinen rechts- oder linksdrehendes ist, steht nicht zweifellos fest. Weiter enthält das Oel einen oder einige sauerstoffhaltige Körper, über welche nichts übereinstimmend sicheres bekannt ist; vielleicht ist dieser Körper Cineol $C_{10}H_{18}O$, womit allerdings die gefundenen Siedepunkte nicht stimmen. Schließlich scheinen manche Citronenöle etwas Cymol $C_{10}H_{14}$ zu enthalten.

Von chemischen Reaktionen des Oeles sind noch die folgenden zu nennen. Jod wird unter sehr lebhafter Reaktion und Umwandlung des Oeles in ein weiches Harz aufgenommen, und zwar nach Williams zu 320 bis 360 Prozent. Die Aetzkaliabsorption ist gering (0,67 bis 1,9 Prozent) Alkoholische Kalilauge löst das Oel nicht auf, färbt es aber goldgelb. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig ein, verharzt aber in der Wärme das Oel. Schwefelsäure färbt das Oel gelbbraun, sich selbst gelbrot. Ein Gemisch aus Alkohol, Salpetersäure und Citronenöl scheidet nach einigem Stehen das Terpenhydrat $C_{10}H_{16}, 2H_2O + 2H_2O$ ab.

Verfälschungen, Verwendung. Das Citronenöl wird mit Alkohol, auch mit Terpentinöl verfälscht.

Eine Verfälschung mit Alkohol läßt sich nach T. Salzer wie folgt konstatieren (Chem. Centralbl. [3] 15, 1884, S. 447): man bringt das Oel in ein trockenes Probierröhrchen, ohne die Wände zu benetzen, und streut dann auf den mittleren und oberen Teil des Rohres einige Stäubchen Fuchsin. Nun erhitzt man zum Sieden. Ist Alkohol vorhanden, so wird durch Kondensation von Alkohol um jedes Fuchsinstäubchen ein roter Hof gebildet. Man soll auf diese Weise noch Verfälschung mit 0,1 Prozent Alkohol nachweisen können. — F. Flawitzki weist darauf hin, daß der Hauptbestandteil des Citronenöles, das Rechtslimonen bei 177° siedet D = 0,8443 bei 20° und $\alpha_D = + 92,3°$ besitzt, woraus hervorgeht, daß ein Citronenöl des Handels, welches ihm zur Untersuchung vorlag und $\alpha_D = + 60°$ besaß, sowie 10 Prozent eines linksdrehenden Terpens mit Siedepunkt 156°, D = 0,857 bei 20° und $\alpha_D = - 29,8°$ enthielt, offenbar mit französischem Terpentinöl verfälscht worden war (Chem. Centralbl. [3] 11, 1880, S. 570). Die Angaben über Erkennung von Terpentinöl im Citronenöl mit Hilfe von buttersaurem Kupfer, aus welchem Kupferoxydul reduziert werden soll, widersprechen sich, so daß diese Methode wohl nicht brauchbar ist (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 329, 448. — 7, 1887, S. 96). Das sicherste

bleibt sonach immer die Feststellung des Drehungsvermögens oder die Hagersche Methode mit Guajak. — Zur Unterscheidung von gepreßtem und destilliertem Citronenöl sollen nach Schaik (Polyt. Centralbl. 38, 1872, S. 1166) die folgenden Reaktionen dienen. Zunächst verpufft gepreßtes Oel mit Jod, destilliertes dagegen nicht. Weiter färbt konzentrierte Schwefelsäure destilliertes Oel viel langsamer dunkel als gepreßtes Oel.

Die Verwendung des Citronenöls ist eine sehr bedeutende in der Parfümerie; so z. B. enthält das kölnische Wasser Citronenöl, was man leicht an dem ausgesprochenen Citronengeruch bemerkt, welchen dieses Parfüm auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak zeigt. Gemischt mit Rosmarin-, Nelken- und Kümmelöl liefert es ein sehr angenehm riechendes Parfüm. Für zusammengesetzte Wohlgerüche benutzt man gewöhnlich die alkoholische Lösung des Citronenöls (150 bis 200 g Oel auf 5 l Alkohol nach Piesse, 200 bis 250 g Oel auf 4 l Weingeist nach Hirzel). Zum Parfümieren von Fetten darf man das Citronenöl dagegen nicht verwenden, da seine eigne leichte Oxydierbarkeit auch das Ranzigwerden der Fette begünstigt. Auch medizinisch findet das Citronenöl hier und da Anwendung.

Terpenfreies Citronenöl. Das Oleum Citri sine terpeno des Handels ist von E. Geißler und von Schweißinger untersucht worden (Chemisches Centralblatt [3] 12, 1881, S. 505. — 19, 1888, S. 982) Es besitzt die Dichte 0,8981 bis 0,9003 bei 15° und siedet bei 215 bis 235°. Die Drehung im Wildschen Polaristrobometer bei 220 mm Länge betrug + 4,3° (Geißler), im Halbschattenapparat von Schmid und Haensch bei 100 mm Flüssigkeitssäule — 19,5° (Schweißinger). Das Oel ist farblos und riecht und schmeckt bedeutend intensiver als gewöhnliches Citronenöl. Mit Jod tritt keinerlei Reaktion ein, dagegen lebhafte mit Natrium. Das Oel ist bedeutend sauerstoffhaltiger als gewöhnliches Citronenöl und löst sich in Alkohol von 88 Vol. Prozent mit größter Leichtigkeit. Ueber den geringen Wert der terpenfreien Oele siehe unter Pomeranzenschalenöl.

Citronenblütenöl. Nach Piesse gewinnt man aus den Blüten des Citronenbaumes ein sehr wohlriechendes Oel, welches als eine Art Neroliöl aufgefaßt werden muß und besonders bei Herstellung des Ungarwassers Benutzung findet. Das Oel ist außerordentlich leicht oxydierbar.

Künstliches Citronenöl. Bereits H. Deville fand, daß man durch Behandeln des Terpentinölhydrates mit Salzsäure ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}$ 2HCl erhält, welches bei 44° schmilzt und bei Behandlung mit Kalium in möglichst niedriger Temperatur ein Terpen von dem lieblichen Geruche der Citrone liefert (Liebigs Annalen 71, 1849, S. 351). Neuerdings haben auch Bouchardat und Lafont aus französischem Terpentinöl ein künstliches Citronenöl erhalten (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 116), indem sie den bei 155 bis 157° siedenden Anteil im gleichen Gewichte Eisessig auflösten, unter 40° mit Chromsäureanhydrid behandelten und aus dem Reaktionsprodukt die bei 174 bis 178° siedende Fraktion abdestillieren. Sie nennen dieselbe linksdrehendes Terpilen, konnten sie aber nicht von einer Beimischung von etwa 16 Prozent Cymol befreien. Die Fraktion gleicht in Eigenschaften und Geruch fast ganz dem Citronenöl.

## 83. Das Cedro- oder Cedratöl.

Die Fruchtschalen von Citrus medica Risso = Citrus medica *α*. L. sind dick und höckerig und bilden verzuckert das Citronat des Handels. Doch kann man aus ihnen auch durch die gewöhnlichen Methoden ein ätherisches Oel, das Cedro- oder Cedratöl gewinnen (Oleum de Cedro. Essence de Cédrat. Cedrat oil). Das Oel besteht nach Dumas, wie nach Gladstone fast vollständig aus einem Kohlenwasserstoffe (Journ. f. prakt. Chemie 4, 1835, S. 435. — Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545), welcher nach ersterem dem Terpentinöl isomer ist, also der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht. Nach Raybaud braucht man zu 0 5 kg Oel die Schalen von 67 Citronen bei Pressung von 45 Früchten bei Destillation. Das Oel ist sehr dünnflüssig, schwachgelblich und von starkem äußerst feinem Citronengeruch, sowie gewürzhaftem Geschmack. Seine Dichte liegt zwischen 0,8517 und 0,369; am häufigsten wird 0,8609 angeführt. Das Oel rötet Lackmus schwach, ist noch bei —20° flüssig

und wird bei schlechter Aufbewahrung dickflüssig. Verwendung findet es wie das Citronenöl. Die Cedrateſſenz wird durch Lösen von 50 g Cedratöl in 5 l Alkohol erhalten, manchmal unter Zusatz von 15 g Bergamottöl (Piesse).

## 84. Das süße Limonenöl.

Dasselbe wird aus den Schalen der Früchte von Citrus Lumia Risso, der süßen Limone, gewonnen. Mitteilungen über das Oel hat S. de Luca gemacht (Comptes rendus 51, 1860, p. 258). Die Pflanze mit ihren zahlreichen Varietäten ist in Kalabrien und Sizilien häufig zu finden. Ihre Früchte gleichen den Citronen, schmecken aber süß und aromatisch. Die Schalen haben einen sehr lieblichen, an Bergamotten erinnernden, aber schwächeren Geruch. Das Oel wird insbesondere in Squillace in Kalabrien gewonnen, wo die Früchte Limi di Spagna heißen, und zwar werden die Schalen ausgepreßt. Das Oel ist dunkelgelb, nach der Destillation wasserhell. Es beginnt bei 130 bis 180° zu destillieren, der Hauptbestandteil geht aber bei 180 bis 190° über. Bei 200 bis 220° treten weiße, brenzlig riechende Dämpfe auf, während ein dunkelbrauner Körper im Rückstand bleibt. Aus der Hauptfraktion (180 bis 190°) läßt sich ein bei 180° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ isolieren, welches D = 0,853 bei 18° besitzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in Schwefelkohlenstoff und Aether leicht löslich ist und feste wie flüssige Chlorhydrate liefert. Das feste Chlorhydrat hat die Formel $C_{10}H_{16}$, 2HCl, schmilzt bei mäßiger Erhitzung und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Das Terpen ist rechtsdrehend. Die angeführten Eigenschaften sprechen dafür, daß auch dieser Hauptbestandteil des süßen Limonenöles Limonen ist.

## 85. Das Senegawurzelöl.

Die Senegawurzel stammt von Polygala Senega L, einer Polygalacee. Die Pflanze ist in Nordkarolina einheimisch; die Wurzel besitzt einen schwachen, widerlichen Geruch bei bitterlich scharfem, kratzendem Geschmack und ist ein in Amerika geschätztes lösendes und diuretisches Arzneimittel, welche Wirkung auf dem Gehalte der Wurzel an Polygalasäure oder Senegin beruht (Senbert). Außerdem enthält die Wurzel nach L. Reuter noch fettes Oel, Harz und ätherisches Oel, sowie 2 bis 4 Prozent Saponin, einen gelben Farbstoff und äpfelsaure Salze. Das ätherische Oel ist jedoch nur in der frischen Wurzel enthalten und zwar nur zu 0,33 Prozent. Es ist aber deswegen interessant, weil es aus Baldriansäureester und Salicylsäuremethylester besteht. — Die falsche Senegawurzel von Polygala alba enthält von letzterem nur Spuren, die japanische Senegawurzel (von Polygala tenuifolia) gar nichts; letztere riecht nach Patschuli (Chem. Centralbl. 60, 1889, 1. Bd. S. 736; 2. Bd. S. 1034).

## 86. Das Evodiaöl.

Von Java wird ein aus den Früchten von Xanthoxylum Hamiltonianum (Familie der Simarubaceen) gewonnenes Oel geliefert, welches hellgelb von Farbe ist, D = 0,84 besitzt und angenehm nach Geranium- und Bergamottöl riecht. Das Oel wird von H. Helbing zum Desodorisieren von Jodoform empfohlen (Chemiker Zeitung 12, 1888, S. 547). – Aus den Früchten von X. piperitum D. C. erhält man das japanische Pfefferöl. Ertrag 3,16 Prozent. Geruch nach Citrone. D = 0,973; Siedepunkt 160 bis 230° (Schimmel, Ber. Okt. 1890).

## 87. Das Myrrhenöl.

Oleum Myrrhae. Essence de Myrrhe. Essential oil of Myrrh.

Abstammung, Gewinnung. Die Myrrhe ist das Gummiharz einer Burseracee, nämlich von Balsamea Myrrha Engl. = Balsamodendron Myrrha Nees. Dieses Harz bildet unregelmäßig gelbe, rötliche oder rotbraune, durchscheinende, spröde Stücke von balsamischem Geruch und gewürzhaft bitterem Geschmack. Die echte Myrrhe kommt in zwei Sorten

in den Handel: als Myrrha electa und Myrrha naturalis seu in sortis; sie gelangt von Aden über Bombay nach Europa. Außerdem gibt es noch die Pseudomyrrhe (in Wasser fast ganz löslich) und die ostindische Myrrhe. Die echte Myrrhe enthält nach Braconnot und Brandes 23 bis 27,8 Prozent Harze, 2,5 bis 2,6 Prozent ätherisches Oel, 46 bis 54,4 Prozent Gummi, 12 bis 9,3 Prozent Pflanzenschleim und 0 bis 3 Prozent sonstige Bestandteile (Salze, Verunreinigungen), während ostindische Myrrhe (Myrrha indica s. nova) nach Ruickholdt 44,76 Prozent Harz, 2,183 Prozent flüchtiges Oel, 40,818 Prozent Gummi, 1,475 Prozent Wasser und 7,65 Prozent sonstige Bestandteile besaß. Nach Piesse wächst der Myrrhenbaum an der Küste des roten Meeres in Abyssinien bis zur Enge von Babel Mandeb und heißt dort Kurberta. Man unterscheidet zwei Varietäten; die eine ein niedriger Strauch, die andere ein bis zu 3 m hoher Baum. Die erstere liefert die beste Myrrhe, welche man dort Hofali nennt und durch Anreißen der Rinde des Baums als erhärtenden Milchsaft gewinnt. Man sammelt die Myrrhe im Januar, sobald nach dem ersten Regen die Knospen erscheinen, und im März, wenn die Früchte reif sind. Die Myrrhe ist bekanntlich ein schon in der Bibel erwähnter Riechstoff, der auch den Griechen bekannt war. Die Gewinnung des Oels führte Ruickholdt in der Weise aus, daß er die Myrrhe zunächst mit Alkohol extrahierte, dann den Alkohol verjagte und den Rückstand mit Wasserdämpfen destillierte; er erhielt 2,2 Prozent Oel vom Gewichte der Myrrhe. Bequemer ist es, die Myrrhe selbst mit 4 Gewichtsteilen Wasser so lange zu destillieren, bis brenzlige Anteile überzugehen beginnen. Der Ertrag soll dann auf 4,4 bis 5 Prozent steigen. Nach O. Köhler liefert Myrrhe 7 bis 8 Prozent ätherisches Oel.

Physikalische Eigenschaften. Das Myrrhenöl ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb. Es ist dünnflüssig, nach dem Stehen an der Luft dickflüssig, riecht nach Myrrhe und schmeckt anfangs milde, dann balsamisch kampherartig. Es löst sich in 2 bis 3 Teilen Weingeist, leicht in Aether und Eisessig, bildet dagegen mit Wasser trübe Gemische. Seine Dichte ist 1,0189 bei 7,5°. Es ist stark linksdrehend und beginnt bei 266° zu sieden.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Myrrhenöl ist sauerstoffhaltig und nimmt auch in Luft noch weiter Sauerstoff bis zur Verharzung auf. Hierbei scheint sich Ameisensäure zu bilden, daher das Oel sauer reagiert. Das Oel hat nach Ruickholdt die Zusammensetzung C = 79,61 Prozent, H = 10,43 Prozent, O = 9,96 Prozent, was ungefähr der Formel $C_{10}H_{16}O$, besser noch $C_{32}H_{50}O_3$ entspricht. Doch ist keine der beiden Formeln als sicher anzusehen. O. Köhler gibt neuerdings als Hauptbestandteil des Myrrhenöles einen Körper $C_{10}H_{14}O$ an, von dem noch unentschieden bleibt, ob es Karvol, Thymol oder ein Isomeres davon ist (Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep. S. 194).

Wird die ätherische Lösung des Oeles mit Salzsäure ausgeschüttelt, so entsteht eine untere dunkel purpurrote Schicht, welche das Oel enthält. Schwefelsäure mischt sich mit Myrrhenöl unter dunkelroter Färbung, Salpetersäure mit trüber, blaßroter Farbe. Löst man das Oel in Schwefelkohlenstoff, und trägt Brom ein, so nimmt die Lösung eine tiefviolette Farbe an; der Abdampfungsrückstand färbt alkoholische Kalilauge blau (Husemann, Gerhardt).

Verwendung. Das Myrrhenöl dient häufig bei medizinischer Verwendung als Ersatz der Myrrhe, namentlich bei Herstellung von Mundwässern und Zahnmitteln. In der eigentlichen Parfümerie kommt es bei Räuchermitteln zur Anwendung.

### 88. Das Weihrauch- oder Olibanumöl.

Oleum Olibani. Essence d'Oliban ou d'Encens. Oil of Olibanum.

Abstammung, Gewinnung. Der echte Weihrauch stammt von ostindischen Bosweliaarten (Familie der Burseraceen), namentlich von Boswellia Carteri Burtw. oder B. serrata Stckh. Dieser Baum wächst in Vorderindien auf der Küste Koromandel. Der afrikanische Weihrauch, auch arabischer genannt, stammt von der an der Westküste des roten Meeres wachsenden Boswellia papyrifera Hochst. und kommt insbesondere in den deutschen Handel. Auch hier unterscheidet man die zwei Sorten Olibanum electum und O. naturale, wovon die erstere die bessere ist (Seubert). Weihrauch bildet blaßgelbe, seltener rötliche, durchscheinende oder undurchsichtige Stücke, welche spröde sind und splitterigen Bruch zeigen. Der Geruch ist schwach balsamisch, der Geschmack bitter und scharf. Der Weihrauch war bereits dem Altertum wohl bekannt und diente als Räuchermittel, wie heute noch beim katholischen Gottesdienste. Die Gewinnung des Weihrauchs geschieht nach Piesse durch Einschneiden der Rinde, worauf ein erhärtender Milchsaft ausfließt; der beste Weihrauch stammt von jungen Bäumen. Die Araber nennen ihn Luban und unterscheiden zwei Sorten (Meyeti und Bedowi), wovon die erstere bedeutend teurer ist, als die zweite. Die Gewinnung des Oels geschieht durch Destillation des Harzes mit Wasser, wobei sich etwa 4 bis 7 Prozent Oel ergeben. Am besten zerkleinert, ja pulvert man das Harz, ehe man es zur Destillation bringt. Die Hauptmasse geht gleich im Anfange der Destillation über.

Physikalische Eigenschaften. Das Weihrauchöl ist durchsichtig und farblos. Es riecht dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer. Seine Dichte ist 0,866 bei 24° oder 0,872 bei 20°, sein Siedepunkt 160 bis 170°. In Aether und absolutem Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich. Das Oel ist schwach linksdrehend.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Weihrauchöl ist zuerst von Stenhouse (1840) dargestellt worden, der 4 Proz. Oel erhielt und die Zusammensetzung desselben zu 83,83 Proz. C; 11,26 Prozent H und 4,91 Prozent O fand, wozu die unwahrscheinliche Formel $C_{68}H_{110}O_3$ ungefähr passen würde. Löwig wies darauf hin, daß Weihrauchöl aus einem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Körper besteht. Kurbatow untersuchte das Oel zuerst näher (Zeitschrift für Chemie 1871, S. 201. — Liebigs Annalen 173, 1874, S. 1). Er erhielt ungefähr 7 Prozent ätherisches Oel, welches zur Hauptmasse bei 160° abdestillierte. Diese Fraktion enthielt einen Kohlenwasserstoff Oliben $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkte 156 bis 158° und der Dichte 0,863 bei 12°. Oliben riecht terpentinölähnlich, ist aktiv und löst sich in Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure wird es verharzt. Trockener Chlorwasserstoff wird reichlich absorbiert; bei Abkühlung scheidet sich das Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ aus, welches krystallisiert, kampherartig riecht und bei 127° schmilzt. Ueber 175° geht eine zweite Fraktion über, welche sauerstoffhaltig war und sich durch Natrium nicht vom Sauerstoff befreien ließ. — Endlich hat O. Wallach das Oel von neuem untersucht (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 94). Das Oel zeigte schwache Linksdrehung und besaß D = 0,872 bei 20°. Es lieferte zwei schwach linksdrehende Fraktionen: 157 bis 160° mit D = 0,87 bei 20° und 160 bis 165° mit D = 0,86 bei 20°. Aus beiden Fraktionen erhält man durch Amylnitrit + Salzsäure das bei 100 bis 101° schmelzende Nitrosochlorid, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die bei 130° schmelzende schön krystallisierende Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ liefert. Es liegt also zweifellos Linkspinen vor. Die über 175° abdestillierenden Fraktionen des

Weihrauchöles waren sauerstoffhaltig. Aus dem Destillat von 177 bis 179° konnte Dipententetrabromid erhalten werden; ob das Dipenten aber nicht erst infolge einer Ueberhitzung aus dem Pinen entstanden war, blieb unentschieden. Der sauerstoffhaltige Körper, welcher über 175° siedet, wurde nicht untersucht. —

Sonach wissen wir zur Zeit bloß, daß Weihrauchöl als Hauptbestandteil Linkspinen enthält, vielleicht weiter etwas Dipenten und sicher einen unbekannten sauerstoffhaltigen Körper.

Das Weihrauchöl wird durch ätzende Alkalien verharzt; mit Jod bildet es unter Erhitzung eine dicke rote Masse. Durch Schwefelsäure wird es rot gefärbt. Es gleicht in seinen Reaktionen dem Elemiöl.

Verwendung. Ueber eine Verwendung des Weihrauchöles ist nichts bekannt. Die sog. Weihrauchessenz wird direkt aus dem Harze durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (nach Piesse 500 g Harz in 5 l Alkohol). Sonst findet nur Weihrauch selbst, als Räuchermittel, wie in beschränktem Maße zu medizinischen Zwecken Benutzung.

## 89. Das Elemiöl.

Oleum Elemi. Essence d'Elemi. Elemi oil.

Abstammung, Gewinnung. Von welcher Pflanze das Elemiharz stammt, steht nicht ganz sicher fest. Das westindische Elemi soll von Amyris Plumieri D. C. stammen; von Anderen wird Icica Icicariba D. C. und der auf den Philippinen wachsende Baum Canarium commune L. angeführt. Sämtliche genannten Bäume gehören zur Familie der Burseraceen. Das beste Elemiharz ist das westindische, während das brasilianische, mexikanische, ostindische, afrikanische Elemi minder wertig ist und selten in den Handel kommt (Seubert). Dagegen wird behufs der Gewinnung des ätherischen Oels jetzt vielfach das Manilaharz angekauft (Schimmel & Komp.). Das Harz ist gelb oder grünlichgelb gefärbt, meist weich, von fenchelartigem Geruch und balsamisch bitterem Geschmack. Es wird zur Herstellung von Pflastern, zum Räuchern, in der Firnisfabrikation u. s. w. angewendet. Das ätherische Oel gewinnt man, indem man das Harz mit Wasser destilliert. Der Ertrag ist ein sehr bedeutender und beträgt bei Kleindarstellung 10 Prozent, bei Großfabrikation 17,6 Prozent (aus Manilaharz).

Physikalische Eigenschaften. Das Elemiöl ist wasserhell und dünnflüssig. Es riecht nach Fenchel, Macis und Dill und schmeckt scharf aromatisch. Seine Dichte ist 0,816 (Stenhouse), 0,849 bei 11,5° (Deville), 0,880 (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419). Der Siedepunkt liegt bei 166 bis 176°, die Hauptmasse siedet bei 172 bis 176°. In Spiritus ist das Oel leicht löslich, ebenso in Aether. Es ist kräftig linksdrehend.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Oel ist zuerst von Stenhouse (1840) untersucht worden, welcher ihm die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zuschrieb. Weiter hat sich H. Deville mit dem Elemiöl beschäftigt (Liebigs Annalen 35, 1840, S. 304. — 71, 1849, S. 352). Derselbe fand sein Drehungsvermögen zu — 90° 30′, so daß das Oel zu den am stärksten linksdrehenden zu rechnen ist, gab den Siedepunkt zu 174° an und konstatierte abermals, daß die Zusammensetzung des Oeles der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht. Elemiöl absorbiert bis 47,7 Prozent Chlorwasserstoffgas, wobei ein krystallisiertes Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}, 2HCl$ entsteht, welches dem Chlorhydrat aus Citronenöl gleicht und optisch inaktiv ist. Die genaueste Untersuchung des Oeles rührt von O. Wallach her (Liebigs Annalen 252, 1889, S. 94). Das Oel besitzt nach demselben D =

0,9 und enthält in der bis 175° siedenden, nicht unbedeutenden Fraktion Rechts-phellandren $C_{10}H_{16}$, welches man daran erkennt, daß diese Fraktion ein Nitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ in großen Mengen liefert, dagegen nach Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure nur Terpinennitrit ergibt. In den bei 175 bis 180° übergehenden Anteilen ist soviel Dipenten $C_{10}H_{16}$ enthalten, daß man dasselbe geradezu aus dem Elemiöl gewinnen kann. Die Fraktion liefert mit Brom nach guter Abkühlung und Verdünnung mit Eisessig ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid, ferner mit Amylnitrit + Salzsäure Nitrosochlorid, aus welchem das bei 93° schmelzende Karvoxim entsteht u. s. w, alles Reaktionen des Dipentens. Die höher siedenden Anteile enthalten Polyterpene und sauerstoffhaltige Körper; letzteres folgt daraus, daß bei Erhitzung dieser Fraktionen mit $KHSO_4$ Wasserabspaltung auftritt. Endlich scheiden sich bei der Rektifikation zarte Krystallnadeln aus, welche wahrscheinlich zu dem sog. Amyrin in Beziehung stehen. Dieser Körper bleibt als Rückstand, wenn man Elemiharz mit kaltem Alkohol auszieht; er schmilzt bei 177° und ist sublimierbar. Seine Konstitution ist unbekannt.

Sonach besteht das Elemiöl in der Hauptsache aus Dipenten und Phellandren. Letzteres war in dem von Wallach untersuchten Oele Rechtsphellandren, während Deville Linksphellandren gefunden hat. Außerdem sind geringere Mengen von Polyterpen und sauerstoffhaltigen Körpern und Spuren von Amyrin in dem Oele enthalten.

Mit Jod erhitzt sich das Oel sehr stark und verwandelt sich in eine dicke rote Masse. Durch kalte Salpetersäure wird Elemiöl braungelb gefärbt, durch heiße unter heftigster Reaktion verharzt. Schwefelsäure färbt das Oel in der Kälte rot, während sie es in der Wärme verkohlt.

Verwendung. Das Elemiöl wird seit 1886 von der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig in den Handel gebracht und erfreut sich häufiger Anwendung, namentlich zum Parfümieren von Seifen.

## 90. Das Linaloë- und Likariöl.

Die Angaben über die Abstammung dieses Oels widersprechen sich außerordentlich, was soweit geht, daß von manchen Seiten Linaloë- und Likariöl als zwei verschiedene Oele, von anderen als identisch angesehen werden.

Nach Roscoë versteht die Bibel unter Aloë das Holz von Aquilaria Agallochum Roxb. (Familie der Aquilarineen) welcher Baum in Hinterindien und auf den naheliegenden Inseln heimisch ist. Dieses Aloëholz (Lignum Aloës, woraus Lignaloë, Linaloë verderbt ist) wird zur Zeit nur noch in Ostindien als Parfüm benutzt. Schon seit dem 17. Jahrhundert liefert dagegen Mexiko ein wohlriechendes Holz, welches man Aloëholz nannte. Das zur Zeit verkaufte „Linaloëholz" stammt dagegen von Icica altissima (Familie der Burseraceen). Eine andere Icicaart (Icica Icicariba D. C.) liefert nach Seubert das amerikanische Animeharz (vergl. Elemiöl). Nach Mierzinski (Riechstoffe) ist es eine andere mexikanische Burseracee, nämlich Elaphrium graveolens Knuth, der mexikanische Citronenbaum, von dem das Linaloëöl abstammt. Auch Piesse leitet das Linaloëöl von dem mexikanischen Citronenbaum ab, wobei beachtet werden muß, daß man unter „Citronenholz" oder „westindischem Rosenholz" nach Seubert auch das Holz von Amyris balsamifera L. versteht. Die Gattung Amyris wird bald zu den Terebinthaceen, bald zu den nahe verwandten Burseraceen gezählt. Von einer anderen Seite (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 569) wird die Stammpflanze des Linaloëöles Amyris Linaloë genannt; sie soll in den heißen Thälern der westlichen Kordillerenabhänge von Mexiko wachsen. Endlich führt Gladstone als Aloëholz ein Material auf, welches vielleicht von Aloëxylon Agallochum, einer Caesalpiniacee, stammen soll.

Während von vielen Seiten Likari- und Linaloëöl als identisch angesehen werden, machen Mierzinski (Riechstoffe) und Piesse einen Unterschied. Sie leiten das

Likariöl von dem in französisch Guyana (Cayenne) gewonnenem Holze der weißen Ceder (Licaria canali oder Acrodiclidium) ab, welches Holz im Handel den Namen bois de rose femelle führt. Nach Piesse gehört die Pflanze zu den Laurineen. Nach Seubert stammt dagegen das weiße Cedernholz von Cupressus thujoïdes L. und von Taxodium distichum Rich., zwei in Nordamerika und Mexiko einheimischen Nadelhölzern. Die erstgenannte Pflanze gehört zu den Kupressineen, die zweite (Sumpfcypresse) zu den Taxodineen, beide aber zur Familie der Koniferen.

Linaloëöl. Das Linaloëöl ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, deren Geruch so sehr an Citronenöl erinnert, daß eine Mischung des Oels mit wenig Rosenöl als vorzügliche Nachahmung des Oels aus Citrusblüten gelten kann. Das Oel ist unveränderlich in Luft (Piesse). Nach Gladstone besitzt es D = 0,8702 bei 18° und geht zum größten Teile bei 200° über. Dieses Destillat besitzt D = 0,864 und wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ (Chem. News 24, 1871, S. 283. — Jahrb. der Chemie für 1872, S. 813). Das Oel dient hauptsächlich zur Bereitung des Maiglöckchenparfüms. Die Wurzeln der Pflanze (— welcher Pflanze läßt Piesse unentschieden, von dem diese Notiz herrührt —) sollen zur Bereitung von Sachets dienen.

Likariöl. Das Likariöl riecht nach Piesse gleichzeitig nach Rosen und Citronen, dem Linaloëöl ähnlich, bildet eine fast farblose Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und enthält gewöhnlich etwas Wasser. Deshalb trübt sich das Oel bei — 20°; es entstehen nämlich mikroskopische Eisnadeln. Will man das Oel rein haben, so läßt man es, in Berührung mit Chlorcalcium längere Zeit stehen und destilliert es dann ab. Das Destillat siedet bei 198° und besitzt D = 0,868 bei 15°. Das Oel ist linksdrehend (— 19°), in Alkohol, Aether und Glycerin löslich und wird durch Kalium nicht verändert. Die Zusammensetzung des Oels entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O$ (Morin).

H. Morin hat ein Oel untersucht, welches er als Linaloë- oder Likariöl bezeichnet (Compt., rend. 92, 1881, p. 998 — 94, 1882, p. 733). Das Oel geht vollständig in ein Chlorhydrat über, wenn man es mit gesättigter Salzsäure unter häufigem Umschütteln und Erneuern der Säure im Sonnenlichte stehen läßt; dabei färbt sich das Oel stark. Das Chlorhydrat läßt sich nur im luftverdünnten Raume destillieren und bildet eine aromatisch, etwas kampherartig riechende Flüssigkeit mit D = 1,069 bei 16° und der Formel $C_{10}H_{16}, 2HCl$; es ist identisch mit dem Dichlorhydrat aus Citronenöl und liefert bei Destillation mit Kalkhydrat ein bei 168 bis 172° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ von D = 0,835 bei 18°, welches leicht aromatisch riecht, inaktiv und nicht identisch mit Citren (Limonen) ist, daher es Likaren genannt werden soll. In der Hitze polymerisiert sich das Likaren. Das Likariöl selbst scheint Likarenhydrat $C_{10}H_{16}, H_2O$ zu sein. — Auf das Oel wirken Brom und Jod lebhaft ein, Salpetersäure sehr energisch.

## 91. Das Mastixöl.

Unter Mastix versteht man das wohlriechende Harz von Pistacia Lentiscus L., einer Anakardiacee oder Terebinthacee, welche von Syrien bis Marokko, doch auch in Portugal angepflanzt wird. Die Pflanze bildet einen immergrünen Strauch oder einen niedrigen Baum. Hauptsächlich auf Chios und Kandia wird Mastix gewonnen, indem man das Harz aus in die Rinde gemachten Kreuzschnitten ausfließen läßt. Mastix bildet rundliche Körner und Stücke von hell bis dunkelgelber Farbe und glasartigem Bruche und besitzt einen balsamisch harzigen Geschmack. Beim Verbrennen verbreitet er einen starken angenehmen Geruch. In der Türkei wird Mastix von den Damen gekaut, was zur Stärkung des Zahnfleisches dienen soll; auch zur Bereitung von Konfituren dient er dort, bei uns indessen besonders zur Bereitung von Firnis und Kitt.

Wird Mastix mit Wasser destilliert, so erhält man nach F. A. Flückiger (Chem. Centralbl. [3] 12, 1881, S. 696) etwa 2 Prozent eines gelblichen ätherischen Oeles von kräftigem angenehmem Geruche. Das Oel ist schwach rechtsdrehend, beginnt bei 155° zu sieden und geht bei 160° fast völlig über. Es ist im wesentlichen ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches nur schwer ein krystallisierendes Chlorhydrat liefert. Das Mastixöl kann als Ersatz für Mastix, auch wohl in Mischung mit anderen Riechstoffen in der Parfümerie verwendet werden.

## 92. Das Drusen-, Wein- oder Kognaköl.

Obschon man nichts sicheres darüber weiß, ob dieses Oel bereits in den Weinbeeren (von Vitis vinifera L., Familie der Vitaceen) fertig vorhanden ist oder erst bei der Gärung entsteht und obschon das Oel in einer ganz eigentümlichen Weise, nämlich aus den Drusen oder Trestern, also Gärungsrückständen bei der Weinbereitung gewonnen wird, mag es seiner Bedeutung wegen doch an dieser Stelle besprochen werden.

Die erste Mitteilung über die Gewinnung des Drusenöles rührt von A. Rautert her (Dingl. polyt. Journ. 143, 1857, S. 71). Nach ihm wurden bisher die Drusen (hauptsächlich bei der Gärung des Mostes sich ausscheidende Hefe) zur Gewinnung des Drusenbranntweines benutzt. Man fand aber, daß das Aroma dieses Branntweins durch ein ätherisches Oel bedingt wird, welches in geringer Menge zu Weingeist gegeben, diesem Kognakgeschmack verleiht und um dieser Eigenschaft willen gewinnt man das flüchtige Oel der Drusen. Man bringt die letzteren in ein mit Blei ausgelegtes Faß, welches bei Einfüllung von 3 bis 6 Centnern Drusen nur zu ³/₄ gefüllt ist. Durch eine am Boden des Fasses liegende Brause läßt man Dampf eintreten, während das Faß oben mit einem Deckel verschlossen wird, durch den ein Abzugsrohr für die Dämpfe geht. Letzteres ist mit dem Kühler verbunden. Die Destillation dauert 5 Stunden. In der Vorlage sammeln sich schwarze Tropfen des Weinöles an, welches von wässerigem Weigeist überlagert wird. Die Destillationsrückstände dienen der Weinsteingewinnung. Das Oel muß ebenso wie der Weingeist rektifiziert werden. Aus letzterem erhält man dabei noch kleine Mengen von Oel. Hauptsächlich wichtig ist die Vorbereitung der Drusen, ehe sie in das Faß kommen: man setzt nämlich zu 1 Centner Drusen 1 bis 1,5 Centner Wasser und 250 g Schwefelsäure zu, wodurch dieselben minder breiartig werden und dem Wasserdampf leichteren Durchgang gestatten. 25 Centner Drusen liefern 500 g Weinöl, was also einer Ausbeute von 0,04 Prozent entspricht. Da das reine Weinöl im Preise sehr hoch steht, so wird es häufig mit absolutem Alkohol verfälscht.

Durch direkte Destillation des Weines, welche häufig wiederholt werden muß, kann man ebenfalls geringe Mengen von Weinöl erhalten, nämlich aus 40000 Teilen Wein etwa 1 Teil Weinöl (Stohmann).

Die besseren Drusenöle stammen aus den Hefen der Rhein- und Mainweine; brauchbar ist auch das Destillat aus Naumburger Weinhefe, wogegen die Hefen der Mosel- und Ungarweine ein weniger feines Drusenöl ergeben (Chemiker Zeitung 12, 1888, S. 1345).

Das rektifizierte und geklärte Drusenöl bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem, nicht angenehmem Geruche, welche nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich ist und letzterem Geruch und Geschmack des Kognaks erteilt. Rohes Weinöl besitzt mitunter saure Reaktion, weshalb man es mit Sodalösung waschen muß. Die hierbei milchig werdende Mischung scheidet beim Erwärmen das Oel wieder aus, worauf man über Chlorcalcium trocknet.

Was die chemische Zusammensetzung des Drusenöles anlangt, so ist darüber folgendes zu sagen. Im Jahre 1836 untersuchten Liebig und Pelouze den Körper, welcher den charakteristischen Geruch aller Weine bedingt (nicht mit Bouquet oder Blume des Weines zu verwechseln) und fanden, das derselbe im Weinfuselöl enthalten ist, auch bei der Destillation der Weinhefe mit Wasser er-

halten wird. Sie untersuchten den Körper und erklärten ihn für den Aethylester der Oenanthsäure, welch letzterer sie die Formel $C_{14}H_{26}O_2 + H_2O$ gaben. Sie nannten die Verbindung Oenanthäther. Später haben Faget und Fischer gezeigt, daß die Oenanthsäure von Liebig und Pelouze in Wirklichkeit ein Gemisch von Kaprin- und Kaprylsäure ist. Die Kaprinsäure überwiegt aber so beträchtlich, daß man den Oenanthäther in der Hauptsache als Kaprinsäureäthylester $C_9H_{19}COOC_2H_5 = C_{12}H_{24}O_2$ ansprechen muß. Dieser Ester besitzt D = 0,862 und siedet bei 243 bis 245° (Gerhardt, Roscoe, Weidinger).

Künstliches Weinöl. Vielfach wird zur Zeit der Oenanthäther auf künstlichem Wege hergestellt. Man verseift z. B. Kokosöl, welches reich an Kapron-, Kaprin- und Kaprylsäure ist, scheidet die Fettsäuren aus und treibt die flüchtigen mit Wasserdampf ab. Man neutralisiert das Destillat mit Natronlauge, dampft ein und erwärmt die zurückbleibenden Salze der obengenannten Säuren mit Schwefelsäure und Alkohol. Es entstehen schwefelsaures Natrium und die Aethylester der Säuren. Diese Ester destilliert man ab, mischt sie mit Kalkwasser oder besser Sodalösung, rektifiziert und trocknet sie, worauf man ein künstliches Weinöl, d. h. in der Hauptsache künstlich dargestellten Kaprin- und Kaprylsäureäthylester, hat. Dasselbe riecht indessen weniger stark und fein, als das natürliche Oel.

Auch aus dem Rautenöle, wie aus dem Pelargoniumöle läßt sich Oenanthäther gewinnen. Das künstliche Weinöl wird nicht bloß zur Kognakerzeugung, sondern neuerdings auch beim Parfümieren der Seife benutzt (zur Herstellung des Fruchtaroms). Die Kognakessenz des Handels ist in der Regel nur ein Gemisch aus Weinfuselöl mit Essigsäureäthylester (Essigäther) und Salpetrigsäureäthylester (Salpeteräther).

### 93. Das Kaskarillöl.

Die Kaskarillrinde stammt von Croton Eluteria Benn., einer auf den Bahamainseln heimischen Euphorbiacee und ist eine in der Medizin als aromatisch tonisches Mittel, wie auch in der Parfümerie verwendete Drogue. Sie besitzt einen muskatnußähnlichen Geruch und einen aromatisch bitteren, etwas scharfen Geschmack. Ihre Bestandteile sind ätherisches Oel, Harz und ein Bitterstoff, das Kaskarillin. Die Rinde kommt besonders von Nassau, der Hauptstadt von New-Providence, aus in den Handel (Seubert). Behufs Gewinnung des Oeles wird die Rinde zerkleinert, 12 bis 16 Stunden angefeuchtet der Ruhe überlassen und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Der Ertrag macht etwa 1 Prozent aus. Das Oel ist grünlich oder dunkelgelb, besitzt einen sehr reinen aromatischen Geruch und Geschmack und ist ziemlich dickflüssig. Seine Dichte ist 0,91 bis 0,94. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und beginnt bei 180° zu sieden. Nach Völckel (Liebigs Annalen 35, S. 306) besteht es aus zwei verschiedenen Bestandteilen, von welchen der eine bei 173° siedet und vermutlich ein Terpen ist, der andere aber höher siedet, dickflüssiger ist, weniger angenehm riecht und wohl zu den sauerstoffhaltigen Körpern gehört. Nach J. H. Gladstone (Jahresb. der Chemie für 1863, S. 545, wäre dagegen das Oel aus zwei Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt, von denen der eine limonenähnlich, der andere nach Kalmusöl riecht. Das Kaskarillöl löst Jod ohne merkliche Erhitzung und verdickt sich hierbei. Salpetersäure färbt das Oel rötlich, später schwärzlichbraun und oxydiert es ziemlich lebhaft. Schwefelsäure färbt das Oel nach und nach rot. In alkoholischer Kalilauge ist das Oel leicht löslich. — Das Kaskarillöl wirkt stark erregend auf die Verdauungsorgane; es wird auch als Parfüm (z. B. bei Zahnpasten) verwendet (Maier).

## Siebente Gruppe: Oele der Umbelliferen.

Die Familie der Doldenpflanzen oder Umbelliferen umfaßt eine große Anzahl von Pflanzen, deren Früchte oder Wurzeln ätherisches Oel enthalten. Oft ist dasselbe auch in allen Teilen der Pflanze zu finden, nicht immer aber aus verschiedenen Teilen derselben Pflanze in gleicher physikali-

scher und chemischer Beschaffenheit zu erhalten. Es werden hier die folgenden Oele zu besprechen sein:

- Cicuta virosa L., Wasserschierling. Samen und Wurzeln liefern das Wasserschierlingöl.
- Pastinaca sativa L., deren Früchten oder Samen das Pastinaköl enthalten.
- Heracleum L., verschiedene Abarten enthalten in Früchten und Samen das Herakleumöl.
- Pimpinella anisum L., Anis. Die Früchte ergeben das Anisöl.
- Pimpinella Saxifraga L.; aus den Wurzeln erhält man das Pimpinellenöl.
- Foeniculum officinale All., Gartenfenchel. Die Frucht liefert das Fenchelöl.
- Phellandrium aquaticum L., Wasserfenchel. Aus der Frucht wird Wasserfenchelöl gewonnen.
- Anethum graveolens L., Dill. Die Frucht liefert das Dillöl.
- Carum Carvi L., Kümmel. Aus den Früchten erhält man das Kümmelöl.
- Carum Ajowan Benth.; die Früchte enthalten das Ajowanöl.
- Cuminum Cyminum L., Kreuzkümmel. Die Früchte liefern das Römischkümmelöl.
- Petroselinum sativum L., Petersilie. Aus den Früchten das Petersilienöl.
- Athamanta Oroselinum Mönch., deren Kraut das Bergpetersilienöl enthält.
- Apium graveolens L., Sellerie. Alle Teile der Pflanze ergeben Sellerieöl.
- Angelica Archangelica L., Engelwurzpflanze. Früchte und Wurzeln liefern Angelikaöl.
- Levisticum officinale Koch., Liebstock. Die Wurzeln enthalten das Liebstocköl.
- Euryangium Sumbul Kauff. Die Sumbulwurzel ergibt das Moschuswurzelöl.
- Dorema Ammoniacum Don. Der eingetrocknete Milchsaft liefert Ammoniakgummiöl.
- Ferula Scorodasma et Narthex Boiss, Stinkasant. Das Gummiharz ergibt Asafoetidaöl.
- Ferula galbaniflua et rubricaulis Boiss, Mutterharzpflanze. Liefert das Galbanumöl.
- Daucus Carota L., Möhre. Wurzeln und Früchte enthalten das Möhrenöl.
- Imperatoria Ostruthium L.; die Wurzel ergibt das Meisterwurzelöl.
- Coriandrum sativum L., Koriander. In den Früchten ist das Korianderöl enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Umbelliferenöle sind sehr abweichend, ja das Oel aus verschiedenen Teilen derselben Pflanze zeigt Verschiedenheiten (Wasserschierling, Herakleum, Anis, Angelika u. s. w.). Die meisten Oele sind leichter als Wasser (Ausnahme: Petersilienöl), werden

aber oft unter Sauerstoffaufnahme in Luft spezifisch schwerer. Viele Umbelliferenöle sind optisch aktiv. In chemischer Beziehung ist zunächst hervorzuheben, daß fast alle hier erwähnten flüchtigen Oele sauerstoffhaltig sind. Sie gruppieren sich nach ihren chemischen Bestandteilen wie folgt: Kuminol in Wasserschierling und Römischkümmelöl; Anethol in Anis- und Fenchelöl; Karvol im Kümmel- und Dillöl (in letzterem Nebenbestandteil); Koriandrol im Korianderöl; ferner Ester als Hauptbestandteil im Pastinak- und Herakleumöl; endlich Terpene als Hauptbestandteil im Galbanum- und Möhrenöl (Rechtpinen), Dill- und mitunter Kümmelöl (Limonen), Wasserfenchelöl (Phellandren); Petersilien-, Bergpetersilien-, Angelika- und Meisterwurzöl. Vereinzelt steht das Asafoetidaöl, welches Allylsulfide als Hauptbestandteil enthält und somit zu den schwefelhaltigen Oelen gehört. — Die technisch wichtigsten Oele der Gruppe sind das Anis-, Fenchel- und Kümmelöl, in zweiter Linie Dill-, Römischkümmel- und Korianderöl.

## 94. Das Wasserschierlingöl.

In Gräben und Sümpfen wächst hin und wieder der Wasserschierling (Cicuta virosa L.), eine äußerst gefährliche, narkotisch scharfe Giftpflanze. Wird der Samen dieser Pflanze im Herbste gesammelt und mit Wasser destilliert, so erhält man nach J. Trapp (Journ. für prakt. Chemie 74, 1858, S. 428) ein fast farbloses ätherisches Oel, welches dünnflüssig, leichter als Wasser und von Geruch und Geschmack des römischen Kümmels ist. Der Ertrag macht 1,67 Prozent aus. Das Oel aus den Samen des Wasserschierlings enthält Kuminaldehyd oder Kuminol $C_6H_4C_3H_7COH$, eine ölige bei 236,5° siedende Flüssigkeit, welche nach Römischkümmelöl riecht; ferner einen bei 176° siedenden Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Cymol $C_{10}H_{14}$; endlich einen ganz geringen braunen Rückstand. Somit ist das Oel dem Römischkümmelöl gleich zusammengesetzt. — Auch die Wurzel des Wasserschierlings, welche giftig ist, liefert ein ätherisches Oel. Albrecht und Scheife behaupten, dieses Oel sei giftig; Simon weist nach, daß dem nicht so ist, während allerdings der alkoholische Auszug der Wurzel giftig wirkt. A. H. van Ankum (Journ. f. prakt. Chemie 105, 1868, S. 151) destillierte die Wurzeln mit Wasser und erhielt 0,12 Prozent Oel (Simon hatte 0,5 Prozent erhalten), welches neutral reagierte, sich in rund 5 Teilen Alkohol von 0,84 Dichte nur teilweise löste, dagegen in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mischbar war und keine giftige Wirkung besaß. Die Hauptmasse des Oeles bildete das Cicuten, ein bei 166° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, welches $D = 0,87038$ bei 18° besaß und stark rechtsdrehend war. Mit Chlorwasserstoff entstand eine flüssige Verbindung, während Chlor eine zähe, kampherartig riechende flüssige Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}Cl_4$ lieferte. Welches Terpen vorliegt, läßt sich aus diesen Angaben nicht schließen.

## 95. Das Pastinaköl.

Die Früchte von Pastinaca sativa L. enthalten ein ätherisches Oel, welches von J. J. van Renesse näher untersucht wurde (Liebigs Annalen 166, 1873, S. 80). Das durch Destillation der reifen Früchte mit Wasser erhaltene Oel ist farblos durchsichtig, von nicht unangenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack und reagiert neutral. Die Dichte betrug 0,8672 bei 17,5°. Durch mehrfache Fraktionierung wurde ein bei 244 bis 245° siedender Hauptanteil erhalten, während niedriger und höher siedende Körper nur in sehr geringem Betrage vorhanden waren. Die Dichte der Hauptfraktion betrug 0,8692 bei 15° C; die Analyse ergab die Formel $C_6H_{12}O$. Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß die Formel zu verdoppeln ist und daß Buttersäureoktylester $C_3H_7COOC_8H_{17}$ vorliegt. Auch die niedriger und höher siedenden Anteile waren Ester, wie es schien der Butter- und Propionsäure. In dem Wasser von der Destillation wies H. Gutzeit (Lie-

bigs Annalen 177, 1875, S. 344) Aethylalkohol nach. Schimmel & Komp. haben das Oel aus den Samen des Pastinaks dargestellt und erhielten 2,4 Prozent Oel vom Gewichte des trockenen Samens (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1324).

## 96. Das Herakleumöl.

Die Früchte der Herakleumarten sind reich an ätherischem Oele. Es sind die Oele zweier Arten näher untersucht worden: das Oel von Heracleum sphondylium L. und jenes von H. giganteum L. Erstere Pflanze ist einheimisch, letztere kommt in unseren Gärten als Zierpflanze vor.

Oel von Heracleum sphondylium L. Die erste Untersuchung über dieses Oel rührt von T. Zincke her (Liebigs Annalen 152, 1869, S. 1 — Zeitschrift für Chemie 12, 1869, S. 55). Die frischen Früchte ergaben bei der Destillation mit Wasserdampf von gewöhnlichem Drucke 0,3 Prozent Oel. Das Wasser des Destillates reagierte, wie die frischen Früchte stark sauer; es enthielt Essigsäure und Kapronsäure, von ersterer mehr als 0,075 Prozent vom Gewicht der Früchte. Das Herakleumöl war hellgrün, dünnflüssig, von schwachem nicht unangenehmem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Die Dichte war 0,864 bei 20°, die Reaktion des Oeles schwach sauer. Das Oel begann bei 190° zu sieden und ging bis 270° vollständig über. Bei der Fraktionierung ergaben sich: ein Anteil von 11,67 Prozent des Oeles, der bei 190 bis 195° siedet, ein zweiter von 33 Prozent mit dem Siedepunkte 206 bis 208°, und endlich eine dritte Fraktion über 215°, deren Hauptmasse bei 268 bis 271° sott. Zwischen 215 und 268° ging eine Nebenfraktion über. Die Fraktion 190 bis 195° enthielt neben anderen nicht genauer festgestellten Bestandteilen Oktylalkohol $C_8H_{17}OH$ und besaß den eigentümlich durchdringend aromatischen Geruch desselben. Die zweite Fraktion (206 bis 208°) roch angenehm apfelsinenartig und schmeckte brennend gewürzhaft; sie besaß D = 0,8717 bei 16° und bestand aus Essigsäureoktylester $CH_3COOC_8H_{17} = C_{10}H_{20}O_2$. Und zwar zeigte der hieraus zu gewinnende Oktylalkohol D = 0,83 bei 16° und den Siedepunkt 190 bis 192°; es war ein primärer Alkohol. Die Zwischenfraktion 215 bis 268° und die dritte Hauptfraktion von 268 bis 271° bestanden aus Kapronsäureoktylester $C_5H_{11}COOC_8H_{17} = C_{14}H_{28}O_2$. Die Fraktion von 268 bis 271° war ölig, geruch- und geschmacklos. — Schorlemmer zeigte dann weiter, daß der Oktylalkohol des Herakleumöles der primäre normale Alkohol ist. — W. Möslinger wiederholte die Untersuchung des Oeles, kam aber zu dem Schlusse, daß die von Zincke gemachten Angaben nicht in allen Punkten richtig seien (Berliner Berichte 9, 1876, S. 998). Wahrscheinlich rühren die abweichenden Angaben Zinckes davon her, daß dieser ein Oel aus überreifen Früchten benutzt hat. Möslinger hat seine Angaben dann weiterhin ausführlich belegt (Liebigs Annalen 185, 1877, S. 26). Das von ihm im Jahre 1874 dargestellte Oel (Ausbeute 0,9 Prozent) ging zwischen 110 und 291° vollständig über, und zwar zwischen 203 bis 206° etwas mehr als 60 Prozent, zwischen 206 bis 208° weitere 9 Prozent. Die blaßgelbe Farbe des Oeles schlug wenig über 100° in rotgelb um und wurde nach und nach braunrot, wobei die Destillate farblos blieben. Von 280° an ging jedoch auch Farbstoff über und fand teilweise Zersetzung des Rückstandes statt. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand; er bestand über 320° aus Laurinsäure. Die einzelnen Fraktionen zeigten folgende Zusammensetzung:

110 — 175°; 0,56 Prozent, Buttersäureäthylester $C_3H_7COOC_2H_5 = C_6H_{12}O_2$
175 — 203°; 4,5 Prozent, Gemisch.
203 — 206°; über 60 Proz., Essigsäureoktylester $CH_3COOC_8H_{17} = C_{10}H_{20}O_2$
206 — 210°; Gemisch.
210 — 240°; 1 Prozent, Essigsäure- und Kapronsäureoktylester.
240 — 275°; 3 Prozent Kapronsäureoktylester $C_5H_{11}COOC_8H_{17} = C_{14}H_{28}O_2$.
275 — 320°; desgleichen.

Im Jahre 1875 wurden nicht ganz reife Früchte zur Darstellung des Oeles verwendet; sie ergaben nur 0,84 Prozent Oel. Das wässerige Destillat enthielt als Hauptbestandteil Essig- und Kapronsäure, außerdem Methylalkohol und sehr wenig Aethylalkohol. In der Fraktion von 80 bis 170° wurden geringe Mengen Essig- und Buttersäureäthylester, sowie geringe Mengen von Hexyl- und Oktylverbindungen (Essigsäureester?) nachgewiesen. Endlich war Kaprin- und

Laurinsäureoktylester in den höher siedenden Anteilen zu geringem Betrage vorhanden. — Aus den reifen Samenkörnern erhielten Schimmel & Komp. 3 Prozent eines blaßgelben, sauer reagierenden Oeles mit D = 0,8 (Chemiker Zeitung 10, 1886, S. 1324). Dasselbe siedet von 80 bis 300° und enthält Buttersäureäthylester, Essigsäureäthylester, Hexylalkohol, Aethylalkohol, Kapronsäureoktylester und in dem bei 275 bis 320° übergehendem Anteile wahrscheinlich Kaprinsäure.

Oel von Heracleum giganteum L. Ein Oel dieser Abstammung (allerdings nicht zweifellos beglaubigt) untersuchten zuerst A. Franchimont und T. Zincke (Liebigs Annalen 163, 1872, S. 193). Der größte Teil des Oeles ging zwischen 201 und 206° über und bestand aus Buttersäurehexylester $C_3H_7COOC_6H_{13} = C_{10}H_{20}O_2$ und Essigsäureoktylester $CH_3COOC_8H_{17} = C_{10}H_{20}O_2$. Die beiden Ester enthalten die normalen primären Alkohole. — Weiter hat G. Gutzeit (Liebigs Annalen 177, 1875, S. 344) sich das Oel von H. giganteum selbst dargestellt, indem er die nicht völlig reifen Früchte mit dem dreifachen Gewichte an Wasser der Destillation unterwarf. Das Wasser der Destillation enthielt 0,1 Prozent vom Gewichte der Früchte an Methyl- und Aethylalkohol. Der Ertrag an ätherischem Oele war 0,56 Prozent. Die drei Hauptfraktionen waren: 130 bis 170° (10 Prozent vom Gesamtöle), 200 bis 210° und 210 bis 250°. Die erste Fraktion enthielt Buttersäureäthylester. Aus reifen Früchten erhielt Gutzeit 2 Prozent Oel, also einen bedeutend höheren Ertrag. Es stellte sich aber heraus, daß der Gehalt an Verbindungen mit niederem Kohlenstoffgehalt im Oele aus reifen Früchten geringer war, als in dem aus unreifen; die Fraktion von 130 bis 170° machte bei reifen Früchten nur 7,1 Prozent aus. Im Gegensatze hierzu steht allerdings, daß das Wasser bei der Destillation unreifer Früchte überwiegend Aethyl-, bei der Destillation reifer Früchte dagegen vorwiegend Methylalkohol enthielt.

Das Herakleumöl ist jedenfalls deshalb sehr interessant, weil es Ester aus der Reihe der Fettkörper als wesentlichen Bestandteil enthält, nämlich das Oel von Heracleum sphondylium vorwiegend Essigsäureoktylester, in zweiter Linie Kapronsäureoktylester, das Oel von H. giganteum Essigsäureoktylester und Buttersäurehexylester. Außerdem kommen einige andere Ester und wie es scheint, einige Alkohole darin vor, was ebenfalls zu den Seltenheitenheiten gehört. Irgend welche Verwendung hat indessen das Oel bis jetzt noch nicht gefunden.

## 97. Das Anisöl.

Oleum Anisi. Essence d'Anis. Anise seed oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Anispflanze (Pimpinella anisum L., eine Umbellifere) enthält in allen Teilen, vorzugsweise aber im Samen, ein ätherisches Oel. Die Pflanze stammt aus dem Orient, wird aber in Thüringen, Mähren, Italien (Puglia und Bologna), Spanien (Alicante), Südfrankreich, der Türkei, Syrien, Indien, Chile und insbesondere in Südrußland (Charkow und Saratow) kultiviert. Besonders geschätzt ist das russische oder das aus russischem Samen erzeugte Oel. Nach E. Campe ist das deutsche oder Thüringer Anisöl nicht zur Deckung des deutschen Bedarfs genügend; nächst dem russischen wird insbesondere mährisches Anisöl gesucht. In Mähren wird Anis zwischen Brünn und Proßnitz, bei Wischau und Raußnitz gebaut; der Samen wird aber größtenteils ausgeführt und nur die Spreu destilliert (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 129). Behufs Gewinnung des Anisöls feuchtet man den Samen stark an und läßt ihn unter häufigem Umschaufeln 12 bis 24 Stunden liegen. Zerkleinern darf man den Samen nicht, da hierbei das aus den Oelzellen austretende Oel verharzen würde. Die Destillation erfolgt am besten mit Wasserdampf; die Kondensatoren dürfen nicht zu stark gekühlt werden, weil das Anisöl schon von +10° C. an Stearopten ausscheidet, was eine Verstopfung der Kühlröhren herbeiführen

könnte. Schimmel & Komp. in Leipzig haben zur Gewinnung des Anisöls Retorten für Beschickung mit 2500 kg Anis, welche 10 Stunden lang mit Dampf betrieben werden. Es werden täglich 7000 kg Anis verarbeitet und ungefähr 200 kg Anisöl gewonnen (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 449). Von Okt. 1887 bis Mai 1888 hat die Firma gegen 800000 kg Anis verarbeitet und 24000 kg Anisöl erzeugt, während die Gesamtproduktion des Oels 30000 kg in Deutschland, 10000 kg in Rußland und 2000 kg in Oesterreich beträgt. Die Ausfuhr von Anis aus Rußland (ab Liebau) machte 1886 2195000 kg und 1888 1300000 kg aus, dagegen aus Deutschland 1888 nur 500000 kg, aus Spanien 526491 kg (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 450, 1357). — Bemerkt sei übrigens, daß, was gewöhnlich Anissamen genannt wird, in Wirklichkeit Anisfrucht ist. Die Frucht der Anispflanze besteht aus einem zweisamigen, von der Kelchröhre überzogenen und vom Kelchrande und den Griffeln gekrönten Spaltfrüchtchen, welches bei der Reife meist in zwei Teilfrüchtchen zerspringt; diese Teilfrüchtchen bilden den sogenannten Samen des Handels. — Die Ausbeute an Anisöl beträgt für trocknen Samen 2,4 bis 3,2 Prozent. Beim Reinigen des Anis ergeben sich Abfälle, welche man Anisspreu oder Anissieb nennt. Aus der Anisspreu ist nur 0,34 bis 1,0 Prozent Oel zu gewinnen, welches reicher an Stearopten ist, als das eigentliche Anisöl. — Endlich muß darauf hingewiesen werden, daß Schimmel & Komp. in Leipzig aus Anisöl auf kaltem Wege reines Anethol gewinnen, welches als feinstes, stärkstes Anisöl Verwendung findet (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1308). — Die Rückstände von der Gewinnung des ätherischen Oels werden getrocknet und bilden ein wichtiges Futtermittel.

Physikalische Eigenschaften. Das Anisöl ist farblos bis hellgelb; bei höherer Temperatur flüssig, in der Kälte dickflüssig bis fest. Gutes Oel soll schon bei 5 bis 15° C. fest werden und dann erst bei 6 bis 18° C. wieder schmelzen. Wird das Oel jedoch mehrfach bis zu seinem Siedepunkte erhitzt, so verliert es die Fähigkeit zu krystallisieren; ebenso wenn es sehr alt geworden ist, in welchem Falle es sich auch dunkler gelb färbt. Die Dichte des frischen Oels beträgt 0,98 bis 0,995; die des alten 1,0285. Williams fand für gutes Oel von Mitcham und Hitchin D = 0,976 bis 0,984 bei 15,55°. Der Siedepunkt liegt bei 222°, nach Williams bei 223 bis 228°. Das Anisöl löst sich in 5 Teilen Alkohol von 90 Prozent Gehalt und in dem 3,5fachen Volumen Petroleumäther, während ein größerer Betrag Petroleumäther eine trübe Mischung ergibt. Es reagiert neutral, verharzt aber an der Luft leicht, daher es in geschlossenen, wohlgefüllten Flaschen an einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt werden muß. Der Geruch des Oels ist deutlich anisartig, der Geschmack angenehm süßlich und danach brennend. Das Oel ist inaktiv oder äußerst schwach rechtsdrehend.

Ueber den Erstarrungspunkt des Anisöls hat J. C. Umney eine Untersuchung angestellt (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 60), welche insbesondere den Zweck hatte, Unterschiede gegenüber dem Sternanisöl aufzufinden, mit welchem Anisöl häufig verfälscht wird. Umney bezeichnet es als falsch, den Erstarrungspunkt des Anisöls zu + 10° anzugeben, da dies die Temperatur sei, welche das Thermometer in dem völlig erstarrten Anisöl angibt. Als normalen Erstarrungspunkt müsse man dagegen die

Temperatur anführen, welche sich ergibt, wenn eine unter den wirklichen Gefrierpunkt abgekühlte Flüssigkeit unter Erwärmung erstarrt. Während der „abnormale Erstarrungspunkt" sich zu $+10^0$ ergab, lag der wirkliche oder „normale" bei $+15^0$ C.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die erste genauere Untersuchung des Anisöles veröffentlichte A. Cahours im Jahre 1841 (Journ. für prakt. Chemie 24, 1841, S. 337. Auch Liebigs Annalen 41, 1842, S. 56). Derselbe fand die Stearoptene des Fenchel-, Sternanis- und Anisöles identisch. Dasjenige des Anisöles schied er in folgender Weise ab. Er ließ das käufliche Anisöl erstarren und preßte es alsdann so lange zwischen doppelten Lagen von Löschpapier aus, bis letzteres nicht mehr fleckig wurde. $^4/_5$ des Oeles blieben als feste Masse zurück, welche aus Alkohol mit $D = 0{,}85$ zwei bis dreimal umkrystallisiert wurde. Das Anisstearopten bildete dann eine weiße, in äußerst glänzenden Blättchen krystallisierende Masse von fast genau der Dichte des Wassers und einem schwächeren, aber angenehmeren Anisgeruche, als das rohe Oel besaß. Bei 18° begann es zu schmelzen, bei 222° zu sieden und sich fast unverändert zu verflüchtigen. Setzt man das geschmolzene Stearopten dauernd der Einwirkung der Luft aus, so verliert es die Eigenschaft, zu krystallisieren; nach Saussure verharzt es schließlich. Die Analyse des Stearoptens, das Verhalten gegen Chlorwasserstoff wie die Dampfdichte führten zu der Formel $C_{10}H_{12}O$. Durch Einwirkung von Brom auf das Anisstearopten erhielt Cahours ein Bromanisal $C_{10}H_9Br_3O$, mit Chlor ein unreines Chloranisal. Schwefelsäure führte das Stearopten in Anisoin $C_{10}H_{12}O$, also eine isomere Verbindung, über, welche fest, geruchlos, schwerer als Wasser und in Alkohol kaum löslich war; der Schmelzpunkt lag über 100°. Salpetersäure erzeugte aus Anisstearopten die Anissäure $C_8H_7O_3$, welche bei Behandlung mit einem Ueberschusse von Barythydrat Anisol $C_7H_7O$ lieferte. Neben Anissäure entstehen aber bei der Einwirkung der Salpetersäure auch Anissalpetersäure $C_{16}H_{10}N_2O_9$ und Nitranisid $C_{10}H_{10}N_2O_5$. — Ch. Gerhardt stellte weiter die Identität von Anis- und Esdragonöl fest (Journ. für praktische Chemie 36, 1845, S. 267) und studierte nochmals die Reaktionen des Anisöles. Er gab dem Stearopten des Anisöles den Namen Anethol und stellte fest, daß man das Anethol in verschiedenen Modifikationen erhalten kann, nämlich fest und krystallisiert, fest und harzartig, und endlich flüssig; dieselben entstehen bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder gewisser Chloride auf das Anisstearopten. — Auch Laurent beschäftigte sich mit den Reaktionen des Anisöles und bestimmte insbesondere die Zusammensetzung der Anissäure richtig zu $C_8H_8O_3$ (Liebigs Annalen 44, 1842, S. 311). — Durch G. Städeler und H. Wächter wurde das Anethol einer eingehenden Untersuchung unterworfen (Liebigs Annalen 116, 1860, S. 161). Sie stellten fest, daß Anethol mit Lösung von saurem schwefligsaurem Natron in der Wärme sich in ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Oel verwandelt, während der wässerige Anteil eine krystallisierte Aldehyd- oder Ketonverbindung des $NaHSO_3$ ausschied. Aus letzterer wurde durch Soda ein schweres schwach gelbes Oel von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ ausgeschieden, der Anisylwasserstoff oder das Anisal von Cahours, der Anisaldehyd, wie wir heute sagen. Die Reaktion verläuft offenbar nach folgender Gleichung: $C_{10}H_{12}O + H_2O = 2CH_3 + C_8H_8O_2$, worin das Radikal Methyl eingestellt ist (welches nicht frei existieren kann), weil nicht feststeht, in welcher Form dasselbe austritt; vielleicht verbindet es sich mit einen Teile des Anethols eben zu jener öligen Flüssigkeit, welche bei der Reaktion entstand. Einfacher erhält man Anisaldehyd durch Oxydation von Anisöl mit Chromsäure. Jedenfalls deutete obige Reaktion auf die Existenz von einer Methylgruppe im Anethol hin. Ueber die Konstitution des Anethols gaben dann A. Ladenburg und C. Leverkus genügenden Aufschluß (Liebigs Annalen 141, 1867, S. 260). Sie wiesen nämlich nach, daß Anethol ein Methyläther ist, indem sie aus Anethol durch Jodwasserstoff Jodmethyl ausschieden. Durch Vergleich mit der in ihrer Beschaffenheit bereits genauer erkannten Anissäure ergab sich, daß Anethol ein Allylmethylphenyläther ist: $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5$. Zum Vergleich seien die Formeln von Anissäure und Anisaldehyd angeführt: Anisaldehyd $C_6H_4(OCH_3)COH$; Anissäure $C_6H_4(OCH_3)$ COOH. — Außer dem Anethol enthält das Anisöl noch 5 bis 10 Prozent Terpen, dessen Eigenschaften, wie es scheint, noch nicht näher studiert worden sind (Stoh-

mann), während von anderer Seite (Husemann) behauptet wird, der andere Bestandteil des Anisöles sei flüssiges Anethol.

Wie dem nun auch sei, jedenfalls steht fest, daß der Hauptbestandteil des Anisöls durch Anethol gebildet wird (80 bis 95 Prozent), während übrigens noch ein unbekannter flüssiger Körper darin enthalten ist. Das Anisspreuöl ist reicher an festem Anteil, wie das eigentliche Anisöl, dem es übrigens, bis auf einen weniger feinen Geruch, gleicht.

Von chemischen Reaktionen des Anisöles sind die folgenden außer den schon angeführten, beachtenswert. Jod wird von Anisöl ohne besonders heftige Reaktion aufgenommen, nach Williams zu 186 bis 274 Prozent, wobei sich das Oel nach und nach in eine harzähnliche spröde Masse verwandelt. Die Einwirkung von Chlor und Brom wurde bereits erwähnt. Alkoholische Salzsäure färbt Anisöl (mitunter nur vorübergehend) fleischfarben, wie Schwefelmangan. Rauchende Salpetersäure bewirkt ein heftiges Schäumen und hinterläßt ein Gemisch, aus welchem Wasser ein orangefarbiges, nach Anisöl riechendes Harz ausscheidet. Ueberschüssige Schwefelsäure löst das Oel mit roter Farbe; über die stattfindenden chemischen Veränderungen ist schon berichtet worden. Chromsäure oxydiert das Anisöl zu Anis- und Essigsäure. Natrium löst sich in einer ätherischen Lösung von Anisöl klar auf; erst nach längerem Stehen entsteht ein gelblichweißer Niederschlag; von Aetzkali werden nach Williams 0,25 bis 0,38 Prozent absorbiert. Hingewiesen sei auf die von O. Hesse hervorgehobene Thatsache, daß, wenn man 5 Teile Chinin und 1 Teil Anisöl in kochendem Alkohol gelöst hat, beim Erkalten ein Anisöl-Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2, C_{10}H_{12}O + 2H_2O$ auskrystallisiert, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht nach Anis riecht, wohl aber in der Wärme diesen Geruch annimmt und bei 100 bis 110° alles Anisöl entweichen läßt. Im Geschmack erinnert der Körper an Chinin und Anisöl. Die Krystalle sind glasglänzend, gehören dem monoklinen Systeme an, schmelzen über 100°, mit Wasser schon unter 100° und werden durch Salzsäure zersetzt (Liebigs Annalen 123, 1862, S. 382. — Journ. für prakt. Chemie 88, 1863, S. 435).

Verfälschungen, Verwendung. Das Anisöl wird zunächst häufig durch Sternanisöl verfälscht.

Nach Umney erkennt man diese Verfälschung teils durch Bestimmung des „normalen“ Erstarrungspunktes, teils an der Färbung, welche alkoholische Salzsäure veranlaßt (ersterer bei Sternanisöl 9,5 bis 13° C., letztere gelbbraun bis braun). Auch die Einwirkung des Natriums (0,15 g) auf eine ätherische Lösung des Oeles (10 Tropfen Oel auf 70 bis 100 Tropfen Aether) kann als Erkennungsmittel dienen, da Sternanisöl bei dieser Reaktion gelben Bodensatz und gelbe Lösung liefert.

Weiter wird Anisspreuöl und Fenchelölanethol zugesetzt, welche beide den Geruch des Anisöls für eine geübte Nase merklich verändert erscheinen lassen. Sehr häufig dient auch Alkohol zur Verfälschung.

Schon W. Procter (Journ. Pharm. Chim. [3] 29, 1856, p. 218) berichtet von einem Anisöl, welches zu ⁵/₆ aus Alkohol bestand und doch den Eindruck eines guten Oeles machte. Namentlich wird das Erstarren des Oeles in der Kälte durch Alkoholgehalt nicht verhindert. Man muß also den Alkohol durch die (an anderer Stelle beschriebene) Tanninprobe nachweisen. E. Campe teilt mit, daß das Anisöl des Handels sehr häufig nur aus den höher siedenden Anteilen des Fenchelöles, vermischt mit Anisspreuöl, mitunter auch 10 bis 12 Prozent Anisöl und 2 bis 3 Prozent Sternanisöl besteht. Solches Oel soll dem russischen Anisöle kaum nachstehen, aber süßer schmecken und bei Abkühlung in schönen weißen seideglänzenden Blättern krystallisieren. Das Gemisch wurde namentlich in Frankreich zur Absynthbereitung benutzt. Da der höher siedende Anteil des Fenchelöles wie der Hauptbestandteil des Anisöles Anethol ist, so ist allerdings wahrscheinlich, daß das erwähnte Gemisch den Charakter des Anisöles trägt. Fenchelöl kostet aber nur etwa die Hälfte von Anisöl, so daß bei der künstlichen Nachahmung des Anisöles aller-

dings ein Geschäft zu machen ist. Früher kamen auch Zusätze von Walrat vor, welches man im Destillationsrückstand leicht erkennen kann; auch Seife soll beigemischt worden sein, die sich dem Oele durch Wasser würde entziehen lassen. —

Das Anisöl findet in der Parfümerie, in der Likörfabrikation und zu medizinischen Zwecken Verwendung. Geringe Mengen Anisöl im Gemische mit anderen flüchtigen Oelen geben gute Seifen- und Pomadenparfüms, während sich das Oel für Taschentuchparfüms nicht eignet. Bedeutender ist die Verwendung zu Likören und die zu Sorbets, dem im Süden beliebten gewürzten Eiswasser. Als Arzneimittel war der Anis schon bei den Alten seiner blähung- und harntreibenden Eigenschaften wegen berühmt. Das Anisöl wird innerlich als beruhigendes, krampfstillendes, blähungtreibendes Mittel gegeben, und zwar als Oelzucker oder in Emulsion. Auf die Haut wirkt es reizend. Aeußerlich wird es, gewöhnlich in fettem Oele gelöst, gegen Kopfläuse und Krätzmilben angewendet, welche es in wenigen Minuten tötet. Auch zu Klystieren und Salben fand es Verwendung, wie es auch bei chronischen Lungenkatarrhen und chronischen Blei- Arsenvergiftungen benutzt wurde; doch hat es in dieser Hinsicht keine Heilwirkung. Bemerkt sei, daß auch Anethol an Stelle des Anisöls in den Handel gebracht wird. Dasselbe besitzt D = 0,986 bei 25° und schmilzt bei 21 bis 22° C. In Berührung mit Luft wird ein kleiner Teil Anethol oxydiert (zu Anisaldehyd?), wobei Erhöhung der Dichte, aber Erniedrigung des Schmelzpunkts stattfindet (Schimmel & Komp., Bericht April 1890).

## 98. Das Pimpinellenöl.

Die Wurzeln von Pimpinella Saxifraga L. und P. magna L. liefern die offizinellen Pimpinell- oder Bibernellwurzeln, aus denen man durch Destillation mit Wasser das ätherische Pimpinellöl (Oleum Pimpinellae) gewinnen kann. Das Oel ist goldgelb, dünnflüssig, sehr flüchtig und spezifisch leicht, von durchdringend unangenehm petersilienartigem Geruche und bitterem kratzendem Geschmack. Durch Salpetersäure wird es in ein braunes Harz verwandelt. Das Oel besitzt D = 0,959 bei 15° und beginnt bei 240° zu sieden. Der Siedepunkt steigt bis 300° an, von wo ab noch Zersetzungsprodukte übergehen (Schimmel & Komp., Bericht April 1890).

Die Wurzeln von Pimpinella nigra Willd., ergeben bei Destillation mit Wasser ein schönes hellblaues Oel; doch geht die Farbe beim Stehen in grün über. Das Oel schmeckt brennend scharf und kratzend, hat aber einen schwächeren Geruch als das erstgenannte, und wird durch Salpetersäure ebenfalls in ein braunes geruchloses Harz verwandelt.

## 99. Das Fenchelöl oder Bitterfenchelöl.

Oleum Foeniculi seminis. Essence de Fenouil. Fennel oil.

Abstammung, Gewinnung. Aus den Früchten des Gartenfenchels (Foeniculum officinale All. = Foeniculum capillaceum L.) wie des süßen römischen oder kretischen Fenchels (Foeniculum dulce D. C. mit größeren Früchten als ersterer und nur im Süden angepflanzt) gewinnt man durch Destillation mit Wasserdämpfen das ätherische Fenchelöl, und zwar das bessere Oel aus den südlichen Ursprungsländern entstammenden Fenchelsorten, welche allerdings ölärmer sind. Die Heimat des Fenchels scheint Abyssinien und Persien zu sein; doch findet er sich über das ganze westliche Europa, teilweise auch in Rußland verbreitet. Besondere Kultur läßt man ihm in

Frankreich bei Nimes, in Indien und China, neuerdings in der Umgegend von Lützen bei Leipzig, in Galizien, Rumänien und Japan angedeihen. Für den inländischen Bedarf reicht der bei Lützen gebaute Fenchel, gute Ernte vorausgesetzt, aus. So wurden dort 1885 gegen 73000 Centner Fenchel geerntet, welcher beträchtlich besser als ostindischer oder levantinischer ist. Bedenkliche Konkurrenz macht jedoch der galizische Fenchel (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419). Zur Destillation verwendet man am besten frische grüne Früchte, welche man unzerkleinert 12 bis 16 Stunden lang mit Wasser angefeuchtet liegen läßt und alsdann mit Dampf destilliert. Das Kühlwasser darf nicht unter $+15^0$ C. kalt sein, da sich sonst Stearopten aus dem Oele abscheidet. In der Regel gelangt nur der kleinkörnige, durch Dreschen gewonnene Strohfenchel zur Destillation (Schimmel, Ber. Okt. 1890). Der Ertrag wird zu 3 bis 7 Prozent angeführt, beträgt aber gewöhnlich etwa 5 Prozent. Die trocknen Destillationsrückstände sind ein wertvolles Viehfutter.

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Fenchelöl ist oft dunkelgelb gefärbt, das rektifizierte dagegen farblos oder schwach gelblich. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich dunkler. Der Geruch ist fenchelartig, der Geschmack süßlich und mild gewürzhaft. Die Dichte schwankt zwischen 0,94 und 1,0, liegt jedoch gewöhnlich bei 0,96 bis 0,99; sie scheint mit dem Alter zuzunehmen. Das Oel erstarrt bei $+10^0$; doch gibt es auch Fenchelöle, welche bei $-18^0$ noch flüssig bleiben; und zwar erstarrt das rektifizierte Oel viel schwieriger als das rohe. Die Hauptmasse des Oels destilliert bei 190 bis 225° ab. Das Fenchelöl löst sich in 1 bis 2 Teilen 90prozentigem Spiritus klar auf. — Aus dem Kraute der Fenchelpflanze erhält man das Fenchelspreuöl, welches als minderwertiges Fenchelöl anzusehen ist.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Durch A. Cahours wurde die chemische Gleichheit von Anis- und Fenchelöl nachgewiesen (Liebigs Annalen 41, 1842, S. 74. — Journ. für prakt. Chemie 24, 1841, S. 359). Das Fenchelöl besteht aus zwei Anteilen, einem flüchtigeren, der gegen 190° siedet und mit Stickoxyd eine schön krystallisierende Verbindung $C_{15}H_{24}(NO)_4$ liefert, aber nicht rein erhalten wurde; und einem schwerer flüchtigen, bei 225° siedenden Anteile, welcher noch bei $-10°$ flüssig ist und sich als flüssiges Anethol herausstellte. Das flüssige Anethol unterscheidet sich von dem festen Anisstearopten hauptsächlich durch eine verschiedene Reaktion mit Brom, während Salpetersäure beide Anethole in gleicher Weise oxydiert. Der leichtest flüchtige Anteil ist nach Cahours ein Terpen $C_{10}H_{16}$. — N. Bunge bestreitet die Angabe von Cahours, daß das Terpen des Fenchelöles mit Stickoxyd die krystallisierende Verbindung $C_{15}H_{24}(NO)_4$ ergibt (Zeitschrift für Chemie 12, 1869, S. 579); vielmehr müsse hierbei Luft zugegen sein. Auch Untersalpetersäure vereinigt sich leicht mit dem Terpen, ohne indessen eine krystallisierte Verbindung zu ergeben. Wird dagegen das Terpen mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium unter allmählichem Essigsäurezusatz geschüttelt, so verwandelt sich das Oel nach einiger Zeit in eine aus sehr kleinen Nadeln bestehende krystallinische Masse von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_2O_3$. War die salpetrige Säure chlorhaltig, so entsteht statt dessen $C_{10}H_{14}NO_2Cl$, ein weißes krystallinisches Pulver, welches in Wasser nicht, in Alkohol kaum löslich ist. Es unterscheidet sich das Terpen des Fenchelöles also beträchtlich von dem des Terpentinöles. — Endlich hat O. Wallach das Terpen des Fenchelöles untersucht und Klarheit in die ganze Sache gebracht (Liebigs Annalen 239, 1887, S. 40). Das Terpen des Fenchelöles ist nämlich Phellandren und in der bei 170° übergehenden Fraktion enthalten. Mit salpetriger Säure entsteht, wie schon früher erwähnt, das Phellandrennitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welches bei 94° schmilzt. Eigentümlich ist, daß das Phellandren aus Fenchelöl stark rechtsdrehend, das Phellandrennitrit dagegen linksdrehend ist. Nach Schimmel & Komp. enthält der niedrig siedende Anteil

des Oeles Säuren, Aldehyde und große Mengen von Rechtspinen $C_{10}H_{16}$; die bei 180° siedende Fraktion besteht aus Dipenten $C_{10}H_{16}$. Ferner ist ein intensiv bitter und kampherartig riechender Körper vom Siedepunkt 190 bis 192° in dem Oele enthalten, der den Geruch des Oeles in Gemeinschaft mit Pinen und Dipenten bedingen soll (Bericht April 1890). O. Wallach und F. Hartmann haben diesen Körper isoliert und Fenchel genannt. Formel $C_{10}H_{16}O$; flüssig mit D = 0,934 bei 23°; Keton mit Metastellung von CO : $CH_3$ (Lieb. Ann. 259, 1890, S. 324).

Sonach besteht das Fenchelöl aus vorwiegend Anethol mit geringeren Mengen Phellandren, Pinen, Dipenten und Fenchel. Da ferner zweifellos durch Abkühlung aus Fenchelöl festes Anethol in beträchtlichen Mengen (60 bis 70 Prozent) gewonnen werden kann, so ist anzunehmen, daß, wenn Cahours nur flüssiges erhielt, dies an der durch die fraktionierte Destillation und Rektifikation des Destillats bedingte Erwärmung bis zum Siedepunkt veranlaßt wurde. Wie schon erwähnt, verliert durch derartige Erhitzung das Anethol die Eigenschaft, zu krystallisieren. — Bezüglich sonstiger chemischer Reaktionen gleicht das Fenchelöl dem Anisöl; nur muß sein geringerer Gehalt an festem Anethol und sein Gehalt an Phellandren berücksichtigt werden.

Verfälschungen, Verwendung. Das Fenchelöl wird mit Terpentinöl und Alkohol verfälscht, welche durch die bekannten Proben nachgewiesen werden können. Außerdem ist zu beachten, daß namentlich von Oesterreich her vielfach Fenchelöl in den Handel kommt, dem der größte Teil des Anethols entzogen ist (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 516). Dieses Oel besitzt einen bitteren Geschmack und ist natürlich minderwertig.

Nach E. Campe (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 129) wird in Mähren galizisches oder polnisches Fenchelöl der fraktionierten Destillation unterworfen und zwar verwendet man möglichst altes Oel. Zu Anfang geht ein schwach süß schmeckendes Oel über, dann ein solches mit bitterlichem, unangenehm kratzendem Geschmack, welches dünnflüssig ist. Nun folgt ein süßes, nach Fenchel riechendes Destillat, welches als I[a] Fenchelöl verkauft wird! Endlich geht Anethol über, wobei der Geschmack der Fraktion anisartig wird. In der Regel liefert altes Oel 12 bis 16 Prozent Elaeopten (die ersten Destillate), 12 bis 14 Prozent sog. I[a] Fenchelöl und 60 bis 70 Prozent Stearopten (Anethol). Den Vorlauf läßt man 3 bis 4 Monate in Luft stehen und fraktioniert dann nochmals, wobei man abermals etwas Anethol erhält. Auch das Stearopten setzt man längere Zeit der Luft aus, damit es den Fenchelgeruch gänzlich verliert. Während das Anethol, wie schon bei Anisöl erwähnt, im Gemisch mit Anis- und Sternanisöl eine Nachahmung des Anisöles gibt, wird das Elaeopten mit Fenchelöl gemischt als Seifenparfüm, ferner zum Verschneiden von Rosmarinöl benutzt.

Verwendet wird das Oel in der Likörfabrikation, ferner gemischt mit anderen Oelen zum Parfümieren von Seifen; endlich dient es medizinischen Zwecken. Ein aus Fenchel bereiteter weingeistiger Auszug, der noch mit Fenchelöl versetzt ist, bildet das bekannte Romershausensche Augenwasser. Die Dämpfe des Fenchelöls erregen übrigens Thränenfluß und Husten.

## 100. Das Wasserfenchelöl.

Die Früchte des Wasserfenchels (Phellandrium aquaticum L.) werden mit Wasser angefeuchtet und nach 12 bis 18 Stunden mit Wasser oder Wasserdämpfen destilliert, wobei sich 0,8 bis 1,5 Prozent Wasserfenchelöl (Oleum Phellandrii) ergeben. Das Wasserfenchelöl ist gelb, dünnflüssig, vom eigentümlichen Geruche des Wasserfenchels (verschieden von dem des Fenchels) und von aromatischem, schwach bitterlichem Geschmack. Es besitzt D = 0,852 bei 15° und löst sich in 3 bis 4 Teilen Weingeist, sowie im gleichen Volumen Aether. Das Oel wurde zuerst von L. Pesci genauer untersucht (Jahresb. der Chemie für 1883, S. 1424), der durch fraktionierte Destillation daraus ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkte 171 bis 172° isolierte

und Phellandren nannte. Die Dichte des Terpens ist 0,8558 bei 10°. Durch langes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° entsteht ein fester, nicht krystallisierender Körper, wahrscheinlich ein Diterpen $C_{20}H_{32}$. Das Phellandren bildet ein bei 92° schmelzendes Nitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Diese Angaben sind durch Wallachs Untersuchungen (1887) bestätigt worden, so daß also der Kohlenwasserstoff des Fenchelöles und Wasserfenchelöles Phellandren ist; der Unterschied beider Oele liegt darin, daß Phellandren in Wasserfenchelöl den Hauptbestandteil bildet. Das Wasserfenchelöl, welches fast keine Verwendung findet, soll bei innerlichem Gebrauche giftig wirken, das Phellandren nicht, so daß die giftigen Eigenschaften von einem noch unbekannten Bestandteil des Oeles herrühren müssen. Nach Maier ist indessen vorzugsweise das durch Destillation des Wasserfenchels mit alkalischem Wasser erhaltene bräunlichgelbe Oel von ammoniakalischem Geruche durch narkotische Wirkung ausgezeichnet.

## 101. Das Dillöl.

Oleum Anethis sem. Essence d'Aneth. Dill oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Früchte des Dills (Anethum graveolens L.) liefern bei der Destillation mit Wasser das flüchtige Dillöl. Man feuchtet die Samen, mitunter auch das ganze Kraut mit Wasser an, läßt es längere Zeit liegen und bringt es dann zur Destillation. Der Ertrag ist 3,65 Prozent vom Samen. Der Dill ist in den Mittelmeerländern heimisch, ebenso in Südrußland. In Indien wird er häufig angebaut.

Physikalische Eigenschaften. Das Dillöl ist blaßgelb, nach langer Aufbewahrung rötlichbraun. Es hat einen eigentümlichen, durchdringenden Dillgeruch und einen erst erwärmend süßlichen, später brennend scharfen Geschmack. Seine Dichte ist 0,881 bis 0,911, gewöhnlich 0,8922 bei 15,5°. Es löst sich in 10 Teilen absolutem Alkohol, ebenso in Aether. Auch in 1500 Teilen Wasser ist es löslich, welche Lösung Dillwasser genannt wird.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach J. H. Gladstone enthält das Dillöl beträchtliche Mengen eines bei 173° siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$, welches rechtsdrehend ist, aber in anderem Betrage als Terpentinöl. Weiter ist darin Karvol $C_{10}H_{14}O$ enthalten, welches mit Schwefelwasserstoff die krystallisierte Verbindung $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ liefert. Dieses Karvol hat $D = 0{,}9562$ bei 20° und besitzt eine Zirkularpolarisation von $+108°$. (Jahresbericht der Chemie für 1863, S. 545. — für 1872, S. 813. — Chem. News 24, 1871, p. 283). Nach A. Beyer liefert die alkoholische Lösung von Dillöl (4 Dillöl : 1 Weingeist) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 40 Prozent der Schwefelwasserstoffverbindung des Karvols, welche Verbindung $[\alpha]_D = +5{,}44$ bis $+5{,}55°$ und den Schmelzpunkt 187° zeigte. Das daraus abgeschiedene Karvol zeigt $[\alpha]_D = +63{,}32°$, ferner die Dichte 0,959 und den Siedepunkt 224° (Chem. Centralbl. [3] 14, 1883, S. 713). R. Rietzki fand außer dem Karvol (30 Prozent) und dem bei 170 bis 175° siedenden Terpen (60 Prozent) noch ein zweites Terpen vom Siedepunkte 155 bis 160° (10 Prozent). O. Wallach endlich konstatierte (1885), daß außer Karvol im Dillöl noch bei 175 bis 177° siedendes Limonen vorhanden sei, welches das charakteristische bei 104 bis 105° schmelzende Tetrabromid lieferte. —

Sonach ist der Hauptbestandteil des Dillöls Limonen (wenigstens 60 Prozent), während sicher nach Karvol (30 Prozent) und vielleicht ein zweites Terpen (10 Prozent) vorhanden sind.

Zu erwähnen sind die folgenden chemischen Reaktionen des Dillöles. Jod wird unter mäßiger Reaktion zu einer rotbraunen Flüssigkeit gelöst. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte dunkler und verwandelt es in der Hitze zu einem gelben Harze. Schwefelsäure färbt Dillöl rotbraun. Hierzu gesellen sich die Reaktionen des Limonens (Bildung von Tetrabromid) und des Karvols (Bildung der $H_2S$-Verbindung).

Verwendung. Das Dillöl wird innerlich zu medizinischen Zwecken, äußerlich als Dillwasser im Gemisch mit Rosenwasser zur Schönerhaltung der Gesichtsfarbe verwendet. Im Gemisch mit anderen ätherischen Oelen gibt Dillöl auch ein gutes Seifenparfüm.

## 102. Das Kümmelöl.

Oleum Carvi. Essence de carvi. Caraway-oil.

Abstammung, Gewinnung. Der gewöhnliche Kümmel des Handels (Brotkümmel) besteht aus den Halbfrüchtchen des auch bei uns wildwachsenden gemeinen oder Wiesenkümmels (Carum Carvi L.), der häufig kultiviert wird; so in Deutschland bei Halle, Erfurt, Hamburg, Nürnberg wie in Ostpreußen; ferner in Norwegen bei Christiania und Tromsö; in Tirol, Schweden, Finnland, Rußland, endlich in Holland. Der beste Kümmel ist der holländische, während schwedischer, norwegischer, hallischer Kümmel u. s. w. zur Gewinnung von ätherischem Oel nicht geeignet sind.

Die Gewinnung des Kümmelöls erfolgt durch Dampfdestillation des vorher eingeweichten Kümmels; und zwar ist das Kümmelöl zu den technisch wichtigsten Oelen zu rechnen. Die Hauptfabrikation des Oels findet in der großartigen Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Komp. in Leipzig statt, wo jährlich 40000 bis 50000 kg Kümmel verarbeitet werden. Die verwendeten Retorten fassen 2500 kg Kümmel; die Dauer der Destillation beträgt 6 bis 8 Stunden. Die Rückstände der Destillation sind ein gutes Futtermittel (Stohmann). Man kann die Ausbeute an Oel erhöhen, wenn man den Kümmel unmittelbar vor der Destillation zerkleinert; ein längeres Liegen namentlich im gepulverten Zustande ist dagegen der Güte des Oels nachteilig (Nicolaysen).

Der Ertrag an Kümmelöl ist ein sehr verschiedener, je nach der Abstammung des Samens. Dasselbe gilt von der Güte des Oels, welche durch den Gehalt an Karvol bedingt wird. Als Grenzzahlen für den Ertrag kann man 2,9 bis 7 Prozent ansehen. Holländischer Kümmel liefert 5 bis 6 Prozent gutes Oel; hallischer Kümmel nur 3 bis 4 Prozent. Der von Ostpreußen und Finnland aus in den Handel gebrachte Wiesenkümmel ergibt zwar 4 bis 7 Prozent Oel, welches aber minder gut ist. Das gleiche gilt nach C. Nicolaysen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1704) auch vom norwegischen Kümmel, der zwar 6,1 bis 6,4 Prozent Kümmelöl liefert, aber solches mit nur 47 bis 49 Prozent Karvol, während Oel aus holländischem Kümmel hieran reicher sein soll (nach Stohmann auch nur 45 bis 50 Prozent). Im allgemeinen ist der Oelertrag aus Kümmel von nördlichen Pflanzungsstellen besser, als aus solchem, der dem Süden entstammt. Ebenso nimmt die Kümmelölmenge in der Frucht bei kälterem, feuchten Wetter zu. Der Grad der Reife scheint den Ertrag weniger zu beeinflussen.

Vom Anbau des Kümmels in Deutschland ist entschieden abzuraten, da derselbe nur 4 Prozent Oel (gegenüber 5,5 bis 6 Prozent beim holländischen) liefert und dieses Oel auch noch dazu weniger gut ist. Doch besteht hier ein Unterschied: Der deutsche Kümmel aus holländischem Samen ist wesentlich besser als der aus inländischem Samen. Wahrscheinlich ist der Marschboden und das feuchte Klima Hollands dem Anbau des Kümmels

günstiger, als es die Verhältnisse in Deutschland sind. Der gesamte Anbau von Deutschland, Norwegen und Finnland ist nicht im stande, mit Holland in einen Wettbewerb einzutreten. Ueberhaupt sind zur Zeit bei der in Holland herrschenden Ueberproduktion in Kümmel die Aussichten für Kümmelanbau die denkbar ungünstigsten (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 496. — 12, 1888, S. 361, 546. — 13, 1889, S. 1358).

Aus dem Kraute des Kümmels erhält man das Kümmelspreuöl, ebenfalls durch Dampfdestillation. Hierzu benutzt man auch die beim Ausdreschen der Kümmelfrüchte abfallende Spreu. Das Kümmelspreuöl ist weit weniger gut, als das eigentliche Kümmelöl.

Physikalische Eigenschaften. Das Oel ist dünnflüssig, im frischen Zustande blaßgelb, wird aber namentlich im Lichte bald dunkelgelb bis bräunlich, und zwar um so schneller, je weniger rein es ist. Gutes Kümmelöl hielt sich nach Maier während eines ganzen Jahres unverändert blaßgelb. Der Geruch des Oels ist rein kümmelartig, der Geschmack stark kümmelartig und brennend. Die Dichte schwankt zwischen 0,8845 und 0,9745; nach Maier besitzt ein gutes Kümmelöl D = 0,897, das gewöhnliche des Handels 0,91 bis 0,925; Mierzinski führt 0,917 bis 0,921 an, Williams 0,91 bis 0,913 bei 15,55°. Das deutsche Arzneibuch verlangt D = 0,96, also nur den höher siedenden Anteil des Kümmelöls, das Karvol. Dichten unter 0,91 sind bedenklich, da alsdann wahrscheinlich dem Oele ein Teil des Karvols entzogen worden ist (Karvol D = 0,965). Das norwegische Kümmelöl besitzt nur D = 0,9048 bis 0,9064, was schon auf seinen geringeren Karvolgehalt hindeutet, der aber hier in der Natur des Kümmels selbst liegt. Der Siedepunkt des Kümmelöls liegt nach Williams bei 192,8 bis 197,8° C. Bei 175 bis 190° beginnt das Sieden; auch bei 245° bleibt noch eine braune harzige Masse zurück. Kümmelöl löst sich in gleichem Volumen von 90prozentigem Spiritus auf, ebenso leicht in Aether. Es ist linksdrehend, nach Mayer für 100 mm Länge = —11,7°. Dies ist auffällig, da der Hauptbestandteil des Oels (Karvol) sehr stark rechtsdrehend ist.

Das Kümmelspreuöl riecht ebenfalls kümmelartig, aber weniger rein und angenehm; auch besitzt es einen herben harzigen Geschmack.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die erste Untersuchung des Kümmelöles rührt von C. Völckel her (Liebigs Annalen 35, 1840, S. 308) und wurde durch ausführliche Mitteilungen von E. Schweizer (Journ. für prakt. Chemie 24, 1841, S. 257) in ihren Resultaten bestätigt und ergänzt. Das Kümmelöl beginnt bei 193° zu sieden, worauf der Siedepunkt langsam bis auf 195° steigt. Ungefähr 1/3 des Oeles geht über. Von 195° an färbt sich das Oel gelb und der Siedepunkt wächst schnell bis auf 210°. Während der Rückstand sich immer dunkler färbt, bleibt das Destillat bis 225° farblos; aber zwischen 225 und 245° wird es gelb. Der Retortenrückstand, welcher ziemlich bedeutend ist, zeigt braune Farbe und ist harzig. Offenbar hat während der Destillation eine teilweise Zersetzung des Oeles stattgefunden. Die leichtest flüchtigen Anteile riechen nur schwach nach Kümmel und schmecken wenig brennend. Wird das Oel mit Aetzkali der Destillation unterworfen, so erhält man ein farbloses, an Anisöl erinnerndes Destillat, das Karven $C_{10}H_{16}$. Aus dem braunschwarzen Rückstand dieser Destillation wird durch Schwefelsäure ein Oel abgeschieden, dessen Dämpfe stechend sind und zum Husten reizen, daher das Oel den Namen Karvakrol erhalten hat. Das Karven ergibt sich in größeren Mengen als das Karvakrol; noch bedeutender ist aber der Ertrag an einem in Kalilauge unlöslichen Harze. Auch bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Kümmelöl wurden Kar-

ven und Karvakrol erhalten. Das Karven ist wahrscheinlich schon fertig gebildet im Kümmelöl enthalten und macht ungefähr 1/3 desselben aus; es siedet konstant bei 173° und liefert ein festes Dichlorhydrat. Das Karvakrol entsteht dagegen erst bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf den höher siedenden Anteil des Kümmelöles, besitzt die Formel $C_{40}H_{56}O_3$ und siedet bei 232°. Den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Kümmelöles selbst nannte Völckel Karvol. Durch Völckel wurden die Untersuchungen des Kümmelöles fortgesetzt (Liebigs Annalen 85, 1853, S. 246), und zwar machte Genannter zunächst den Versuch, das Karvol rein zu gewinnen. Er befreite das Kümmelöl von der kleinen Menge färbender Substanz, indem er das Oel mit verdünnter alkoholischer Kalilauge erwärmte, dann das Oel durch Wasser abschied und mit Wasser abdestillierte. Das so erhaltene Kümmelöl war farblos und von sehr angenehmem, feinem Geruch. Das entwässerte Oel begann bei 175° zu sieden und ging bis 232° bis auf einen geringen Rückstand über. Durch häufiges Fraktionieren läßt sich das Oel in zwei Anteile zerlegen: Die Fraktion von 175 bis 178° (größerer Anteil) und die Fraktion von 225 bis 230° C. Die erste Fraktion riecht angenehmer und feiner als Kümmelöl hat D = 0,861 bei 15° C. und besteht aus Karven $C_{10}H_{16}$. Auch die Fraktion von 225 bis 230° riecht kümmelähnlich und ist das Karvol. Dasselbe ist durch Hitze sehr leicht veränderlich, besitzt D = 0,953 bei 15° und hat die Formel $C_{10}H_{14}O$. Durch wiederholte Destillation des Karvols mit geschmolzener Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali geht dasselbe in Karvakrol über, welches dickflüssig ist, kreosotähnlich ist und nach Völckel die Formel $C_{15}H_{20}O$ besitzen dürfte. Die Entstehung des Karvakrols aus dem Karvol erklärt sich dann durch folgende Gleichung: $3C_{10}H_{14}O = 2C_{15}H_{20}O + H_2O$ oder $2C_{15}H_{20}O = 3C_{10}H_{14}O - H_2O$. Gerhardt vermutete übrigens bereits, was später von anderen bestätigt wurde, daß Karvol und Karvakrol isomere Körper von der Formel $C_{10}H_{14}O$ sind. Ueber ihre Konstitution vergl. S. 129, 134. J. H. Gladstone untersuchte das Karvol des Kümmelöles näher (Chem. News. 24, 1871, p. 283) und fand seine Eigenschaften mit denen des Karvols aus Dillöl fast völlig übereinstimmend, nämlich die Dichte zu 0,953 bei 20°, dem Siedepunkt zu 227° und die Zirkularpolarisation zu + 145°. Zu denselben Resultaten gelangte auch Beyer (Chem. Centralbl. [3] 14, 1883, S. 713), der aus der bei 223° siedenden Fraktion des Kümmelöles 88 Prozent der Schwefelwasserstoffverbindung $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ erhielt und hieraus Karvol mit $[\alpha]_D = + 62{,}07°$, der Dichte 0,959 und dem Siedepunkt 224° darstellte. Endlich hat O. Wallach auch die Natur des Karvens festgestellt (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 291) und gefunden, daß dieses Karven nichts anderes ist, als Limonen. Freilich ist der Geruch des aus Kümmelöl zunächst erhaltenen Limonens ein abweichender; befreit man das Karven aber durch essigsaures Phenylhydrazin völlig vom anhaftenden Karvol und schüttelt es dann mit verdünnter Lösung von übermangansaurem Kalium durch, so tritt der Citronengeruch des Limonens deutlich hervor. —

Es besteht also das Kümmelöl aus Karvol $C_{10}H_{14}O$ (60 bis 65 Prozent im holländischen, 45 bis 50 Prozent im deutschen und norwegischen Oele) und Limonen $C_{10}H_{16}$ (40 bis 35, bez. 55 bis 50 Prozent). Der charakteristische Geruch des Kümmelöls wird durch das Karvol bedingt, von dessen Gehalt der Wert des Oeles abhängt.

Was die chemischen Reaktionen des Kümmelöles anlangt, so sind sie im ganzen denen des Dillöles außerordentlich ähnlich, was in der analogen chemischen Zusammensetzung beider Oele liegt. Jod wird unter beträchtlicher Erwärmung aufgenommen, nach Williams zu 258 bis 263 Prozent, wobei das Karvol Umwandlung in Karvakrol erfährt. Durch Phosphorsäure, Aetzkali u. s. w. wird die gleiche Veränderung des Karvols veranlaßt. Brom liefert Limonentetrabromid, Schwefelwasserstoff die krystallinische Verbindung mit Karvol. Aetzkali wird zu 0,35 bis 0,53 Prozent absorbiert, Kalium in der Wärme in beträchtlicher Menge unter Wasserstoffentwicklung aufgenommen. Schwefel- und Salpetersäure verwandelt das Oel in ein schmieriges schwarzes Harz.

Verfälschungen, Verwendung. Das Kümmelöl wird durch Terpentinöl, Alkohol, Kümmelspreuöl u. s. w. verfälscht; es kommt sogar

ein Gemisch aus Terpentin- und Kümmelöl als Kümmelspreuöl in den Handel. Uebrigens ist ein Gehalt an Terpentinöl leicht durch den Geruch zu erkennen. Sehr häufig wird auch ein Kümmelöl zu billigen Preisen verkauft, dem die Hauptmenge des Karvols bereits entzogen ist. Ein solches Oel zeigt eine Dichte unter 0,91. Das deutsche Arzneibuch fordert Kümmelöl mit D = 0,96, von dem sich wenigstens 8 Tropfen in einem Gemische aus 2 ccm Weingeist + 1 ccm Wasser klar lösen. Dieses Kümmelöl ist nichts weiter als fast reines Karvol, von dem aber bequem 20 Tropfen in der alkoholischen Mischung löslich sind. Ein solches Oel würde keine Eisenchloridreaktion liefern (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1358, Rep. S. 150). Karvol des Handels ist oft nichts weiter als vom Karven durch fraktionierte Destillation möglichst befreites Kümmelöl. Von reinem Karvol lösen sich bei 20° 1 Teil in 16 bis 17 Gewichtsteilen 50prozentigem Alkohol; ist dagegen Karven (Terpen) vorhanden, so erscheint die Lösung trübe (Bericht von Schimmel & Komp. April 1890).

Das Kümmelöl findet Verwendung in der Likörfabrikation, der Parfümerie und der Medizin. Zum Parfümieren dient es nur bei Seifen, und zwar im Gemisch mit anderen Oelen (z. B. für sogenannte Windsorseifen). Zerstoßene Kümmelfrüchte werden auch direkt bei Bereitung von billigem Riechpulver verwendet. Selten verwendet man weingeistige Lösungen von Kümmel-, Lavendel- und Bergamottöl als weniger feines Taschentuchparfüm. Medizinisch ist es als reizendes, magenstärkendes, blähung- und harntreibendes Mittel innerlich im Gebrauch, meist als Hausmittel bei Koliken. Auch zu Klystieren, wie zur Erzeugung künstlicher Balsame und in der Bereitung von Pflastern verwendet man es. Größere Mengen innerlich gebraucht wirken giftig.

## 103. Das Ajowanöl.

Die Früchte von Carum Ajowan Benth. = Ptychotis Ajowan D. C. enthalten ein ätherisches Oel, welches seines Thymolreichtums wegen interessant und in Ostindien, dem Mutterlande der Pflanze, schon lange in Gebrauch ist. Die ersten Mitteilungen über das Oel und die Pflanze rühren von Haines, ausführlicher von J. Stenhouse her (Liebigs Annalen 93, 1855, S. 269. — 98, 1856, S. 307). Bei der Darstellung des Ajowanöles scheiden sich von selbst aus dem wässerigen Anteil des Destillates große Krystalle ab, welche zu Posnah und in anderen großen Städten des Dekans unter dem Namen Ajowan Ka Phul (Ajwain Kaphyl), d. h. sublimiertes Ajowan, verkauft werden. Die Pflanze selbst ist in Ostindien ihrer aromatischen und medizinischen Eigenschaften wegen sehr bekannt. Namentlich die Samenkörner enthielten das ätherische Oel. Die Körner gleichen dem Kümmel, sind aber kleiner und riechen nach Thymianöl. Man destilliert sie wiederholt mit Wasser und erhält 5 bis 6 Prozent vom Gewicht des Samens an ätherischem Oele. Der Hauptdarstellungsplatz des Oeles ist Oojein. — Das Ajowanöl ist hellbraun gefärbt und riecht angenehm aromatisch. Seine Dichte ist 0,896 bei 12°; es beginnt bei 160° zu sieden, worauf der Siedepunkt allmählich bis 220° steigt. Das bei dieser Temperatur übergehende Destillat krystallisiert beim Erkalten, wie auch der Rückstand nach längerem Stehen in eine krystallinische Masse übergeht ($^1/_3$ bis $^1/_4$ vom Gewicht des rohen Oeles). Läßt man Ajowanöl in einer offenen Schale stehen, so scheiden sich entsprechend der allmählichen Verdunstung ebenfalls schöne Krystalle des Stearoptens aus. — Der flüchtigere Teil des Oeles ergab bei der Rektifikation einen bei 172° siedenden Kohlenwasserstoff mit D = 0,854 bei 12° von der Formel $C_{10}H_{16}$, also ein Terpen. Dasselbe lieferte kein krystallinisches Chlorhydrat. — Das Stearopten, welches in der Retorte zurückgeblieben war, ging fast vollständig bei 222° über; nur die letzten Anteile zeigten eine geringe Zersetzung und besaßen einen stechenden Geruch, waren auch nicht zum Erstarren zu bringen.

Die weitaus größte Masse des Destillates wurde dagegen von dem in der Kälte erstarrenden Stearopten gebildet. Das Stearopten konnte aus dem Terpen des Ajowanöles oder aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigen eine rhomboëdrische oder schief rhombische Krystallform. Die Krystalle stimmten durchaus mit den aus Indien gebrachten überein. Sie zeigten den Schmelzpunkt 42 bis 44 und die Dichte 1,0285. Die Analyse des Stearoptens, welches gleichzeitig nach Thymian- und Majoranöl roch, ergab die Formel $C_{18}H_{22}O_2$. In seinen Eigenschaften gleicht das Stearopten dem des Thymianöles, welchem A. Lallemand (Liebigs Annalen 101, 1857, S. 119. — 102, 1857, S. 119) die Formel $C_{10}H_{14}O$ gab. Diese Formel ist auch die richtige und das Ajowanstearopten somit Thymol $C_6H_3(OH)CH_3C_3H_7 = C_{10}H_{14}O$. Staines ist im allgemeinen zu denselben Resultaten gelangt, wie Stenhouse, nur nimmt er die Gegenwart von Cymol $C_{10}H_{14}$ im Ajowanöle an (Liebigs Annalen 98, 1856, S. 315 Anm.). Nach Stohmann besteht das Ajowanöl aus 30 bis 40 Prozent Thymol $C_{10}H_{14}O$, 30 bis 40 Prozent Thymen $C_{10}H_{16}$, 15 bis 20 Prozent Cymol $C_{10}H_{14}$ und geringen Mengen eines flüssigen Phenols (vielleicht Karvakrol). Das Thymen siedet bei 160 bis 165° und besitzt $D = 0{,}868$. — Im ganzen gleicht das Ajowanöl sehr dem Thymianöl, ist aber wesentlich reicher an Thymol. Letzteres kann man aus dem Ajowanöl durch Ausschütteln mit Natronlauge gewinnen, wobei sich das Thymol in der Lauge löst. Die Lösung neutralisiert man mit Schwefelsäure, worauf sich das Thymol wieder ausscheidet, destilliert es mit Wasserdämpfen und krystallisiert es wiederholt aus Weingeist um. Die Verwendung des Ajowanöles zur Thymolgewinnung ist die einzige bekannte Benutzung desselben.

## 104. Das Römischkümmel- oder Kuminöl.

Auch Kreuz- oder Mutterkümmelöl genannt. Oleum Cumini. Essence de Cumin. Cumin oil.

Abstammung, Gewinnung. Der römische oder Kreuzkümmel (Cuminum Cyminum L.) ist eine südeuropäische Pflanze, die aus Aegypten stammt und längliche, beiderseits zugespitzte Früchtchen besitzt, deren Geruch unangenehm aromatisch, deren Geschmack stark und widrig bitterlich ist. Der römische Kümmel kommt aus Spanien und Sizilien, Syrien, Marokko und Indien zu uns; die beste Sorte ist die aus Malta (Seubert). Behufs Gewinnung des ätherischen Oels läßt man die Früchtchen längere Zeit im angefeuchteten Zustande liegen und destilliert sie alsdann mit Wasserdampf Die Oelausbeute beträgt 2,8 bis 3,8 Prozent. Das Oel ist in Perikarp der Früchtchen, weniger im eigentlichen Samen enthalten.

Physikalische Eigenschaften. Das Römischkümmelöl ist farblos bis gelb, in der Regel gelb und zwar um so dunkler, je älter es ist. Nur in stets verschlossener, im Dunkeln aufbewahrter Flasche verändert sich das Oel nicht. Es ist sehr dünnflüssig, wird aber mit dem Alter dickflüssiger und nimmt dabei saure Reaktion an. Der Geruch ist unangenehm durchdringend wie der des Kreuzkümmels, der Geschmack sehr scharf, gewürzhaft und etwas bitterlich, dabei dem Gaumen stark reizend. Die Dichte ist 0,9727 bei 13,4° für Oel des Handels, 0,9034 bei 21° für ganz frisches Oel. Das Oel beginnt bei 170° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch bis über 230°. In Wasser ist das Kuminöl verhältnismäßig stark löslich; in jedem Verhältnisse löst es sich in absolutem Alkohol. Von Alkohol mit $D = 0{,}85$ bei 15° C. sind 3 Teile nötig. In Luft läßt es sich nicht unverändert destillieren.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach Ch. Gerhardt und A. Cahours (Liebigs Annalen 38, 1841, S. 70) besteht das Oel aus einem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Körper.

Läßt man das Oel tropfenweise auf geschmolzenes Aetzkali laufen, so geht der Kohlenwasserstoff über, während eine feste Substanz in der Retorte bleibt. Der Kohlenwasserstoff muß im Oele schon fertig gebildet sein, da ihn nur die niedriger siedenden Fraktionen liefern. Er bildet eine farblose, citronenartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 165°, ist luftbeständig und ist Cymol $C_{10}H_{14}$. Das Cymol macht ungefähr den dritten Teil des Römischkümmelöles aus. Der sauerstoffhaltige Körper ist Kuminol. Man erhält das Kuminol rein, indem man das Oel bei 200° der Destillation unterwirft; Cymol und ein großer Betrag des Kuminols gehen über, während der Rest des Kuminols in der Retorte zurückbleibt. Letzteres besitzt die Formel $C_{10}H_{12}O$. Es ist eine farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit, welche wie das Oel riecht und schmeckt und bei 220° siedet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter in der Wärme nimmt das Kuminol Sauerstoff aus der Luft auf und verharzt teilweise. Es nimmt hierbei eine saure Reaktion an, weil es sich in Kuminsäure verwandelt. Schmelzendes Kali bildet mit dem Kuminol kuminsaures Kalium, wobei Wasserstoff entweicht. Ebenso verwandelt Salpetersäure bei vorsichtiger Anwendung das Kuminol glatt auf in weiße Krystalle von Kuminsäure. Diese Säure besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2$, so daß sie zum Kuminol sich wie die Säure zum Aldehyd verhält. Wird die Kuminsäure mit einem Ueberschusse von Base erhitzt, so destilliert Kumen $C_{18}H_{24}$ ab, eine farblose, angenehm benzinähnliche, bei 144° siedende Flüssigkeit. — Den Aldehydcharakter des Kuminols beweist auch die von C. Bertagnini (Liebigs Annalen 85, 1853, S. 275) hervorgehobene Thatsache, daß Römischkümmelöl beim Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali sofort milchig, später krystallinisch butterartig wird. Die entstandene Verbindung in reinem Zustande bildet glänzende weiße Nadeln und Blättchen von der Formel $C_{10}H_{12}O, NaHSO_3 + H_2O$. Man kann diese Reaktion zur Trennung von Cymol und Kuminol verwenden und verfährt zu diesem Zwecke nach C. Kraut (Liebigs Annalen, 92, 1854, S. 66) wie folgt. Zunächst treibt man durch Destillation bis 200° alles Cymol und einen Teil des Kuminols ab. Alsdann schüttelt man den Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von saurem Natriumsulfit ($NaHSO_3$) und preßt die entstehende krystallinische Verbindung ab. Den Rückstand rührt man mit Wasser an, setzt Soda zu und treibt das Kuminol mit Wasserdämpfen ab. Weiter stellte Kraut den Kuminalkohol dar, indem er Kuminol mit einem Ueberschusse von alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler kochte. Es spielen sich hierbei zwei Reaktionen ab, deren erste Kuminalkohol und kuminsaures Kali, deren zweite ebenfalls das letztere und Cymol liefert, also 1) $2 C_{10}H_{12}O + KOH = C_{10}H_{11}KO_2 + C_{10}H_{14}O$; 2) $3 C_{10}H_{14}O + KOH = C_{10}H_{11}KO_2 + 2 C_{10}H_{14} + 2 H_2O$. Der Kuminalkohol (Cymylalkohol) ist eine ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit mit $D = 0{,}9775$ bei 15° und dem Siedepunkte 246,6°. Auch ist Kraut der Ansicht, daß nicht Kuminol durch Oxydation von Cymol, sondern vielmehr Cymol durch Zerfall von Kuminalkohol oder von Kuminol entstanden sei. — Was die Kuminsäure anlangt, so hat sich ergeben, daß dieselbe Paraisopropylbenzoësäure $C_6H_4(C_3H_7)COOH$ ist; das Kuminol oder Kuminaldehyd ist der zugehörige Aldehyd $C_6H_4(C_3H_7)COH$; Cymol endlich ist, wie bekannt, Methylpropylbenzol $C_6H_4CH_3C_3H_7$.

Das Römischkümmelöl besteht also aus etwa 33 Prozent Cymol und 77 Prozent Kuminol.

Die wichtigste chemische Reaktion des Oeles ist natürlich die, mit $NaHSO_3$ krystallinische Ausscheidungen zu geben. Sonst wäre noch zu erwähnen, daß sich in dem Oele Jod leicht und unter mäßiger Erwärmung auflöst, wobei eine flüssige gelbbraune Masse entsteht. Weiter wird das Oel durch Chlor und Brom kräftig angegriffen, wobei Substitutionsprodukte des Kuminols ($C_{10}H_{11}ClO$ und $C_{10}H_{11}BrO$) sich bilden. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure wurde bereits berichtet; es entsteht Kuminsäure. Schwefelsäure färbt das Oel tiefrot, worauf Wasser eine schleimige Masse von schmutziger Farbe abscheidet.

Verwendung. Das Römischkümmelöl findet nur zur Darstellung von Cymol, aber zu diesem Zwecke in nicht unbeträchtlichen Mengen, Verwendung. Dabei erhält man als Nebenprodukt auch das Kuminol. Früher diente das Oel mitunter auch medizinischen Zwecken, z. B. als Mittel gegen Magenkrampf.

## 105. Das Petersilienöl.

Die Früchtchen der Petersilie (Petroselinum sativum L. = Apium Petroselinum) werden arzneilich angewendet und enthalten das ätherische Petersilienöl (Oleum Petroselini. Essence de persil. Parsley oil.), welches man gewinnt, indem man die angefeuchteten Früchte mit Wasser destilliert. Man muß die Destillation ziemlich lange fortsetzen, da das Oel ungefähr zur Hälfte aus einem schwer flüchtigen Stearopten besteht. Der Ertrag macht ungefähr 2,6 Prozent aus, nach Gerichten nur 0,7 Prozent. Die deutsche Petersilie gibt das feinere Oel; doch wird auch ostindische angeboten. Das Petersilienöl ist farblos bis blaßgrünlichgelb, wird aber mit der Zeit dunkler. Es ist dickflüssig, von starkem Petersiliengeruche und mildem gewürzhaftem, später beißendem Geschmack. Die Dichte ist 1,0515 für frisches Oel, für älteres dagegen höher. Der Siedepunkt liegt bei 160 bis 210° für die Hauptmasse des Petersilienöles, bei 270 bis 290° für den höher siedenden Anteil. Das Oel reagiert neutral und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Schon durch Schütteln mit Wasser läßt es sich in ein dünnflüssiges leichtes und ein dickflüssiges schweres Oel zerlegen; letzteres krystallisiert in der Kälte. Ebenso scheidet das unveränderte Petersilienöl in der Kälte Stearopten ab, ja erstarrt vollständig. — Nach Blanchet und Sell (Liebigs Annalen 6, S. 301) erstarrt das schwere Oel in Berührung mit Wasser zu einer aus feinen sechsseitigen Säulen bestehenden Masse; die gleiche Veränderung erleidet auch das Petersilienöl selbst, wenn man es mit Wasser einige Tage stehen läßt. Der sich abscheidende Petersilienkampher schmilzt bei 30° und erstarrt erst wieder bei 21° C.; er siedet bei 300°, wobei er sich braun färbt und dann erst bei 18° erstarrt. In Wasser ist der Kampher unlöslich wohl aber löslich in Alkohol beim Kochen, in Aether und Terpentinöl schon in der Kälte. Durch rauchende Salpetersäure wird der Kampher in eine wasserlösliche Substanz verwandelt, jedoch nicht in Oxalsäure. Die Ergebnisse der Analyse (64,85 Prozent C; 6,38 Prozent H; 28,77 Prozent O) führen zu der Formel $C_6H_7O_2$ oder $C_{12}H_{14}O_4$, beide sehr unwahrscheinlich. — Das Petersilienöl selbst ist durch Löwig und Weidmann (Liebigs Annalen 32, S. 283) untersucht worden. Das Oel begann bei 210° zu sieden; doch stieg der Siedepunkt unter Verdickung des Rückstandes, bis letzterer erstarrt. Wird das Destillat rektifiziert, so erhält man ein Oel leichter als Wasser, welches zwischen 160 bis 170° siedet und in hohem Grade nach Petersilie riecht. Das Oel besitzt die Formel $C_{10}H_{16}$, ist also ein Terpen. Dasselbe nimmt HCl ohne Erwärmung auf und färbt sich hierbei dunkel. Der Rückstand in der Retorte, das Petersilienstearopten, gleicht einem braunen Harze, ist in kochendem Weingeist kaum löslich, geruch- und geschmacklos. Es ist weder mit Wasserdämpfen noch für sich flüchtig; durch höhere Temperatur wird es zerstört. Die Formel des Körpers soll $C_{12}H_{16}O_3$ sein (70,545 Prozent C; 7,91 Prozent H; 21,545 Prozent O). — E. v. Gerichten hat ein zweifellos reines Petersilienöl untersucht (Berliner Berichte 9, 1876, S. 258, 1121, 1477) und ist zu folgenden etwas abweichenden Resultaten gelangt. Das Terpen destillierte zwischen 160 und 210° fast völlig ab, während nun unter rascher Temperaturerhöhung auf 270 bis 290° eine gelblichgrüne stark lichtbrechende Flüssigkeit überging, die schwerer als Wasser war und unter keiner Bedingung krystallisierte. Der bei 300° verbleibende Rückstand war braun gefärbt und ist wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt des Petersilienkamphers oder Stearoptens anzusehen. Aus dem Destillat 160 bis 210° wurde ein Terpen mit dem Siedepunkte 160 bis 164° erhalten, welches intensiv nach Petersilie roch, D = 0,865 bei 12° besaß und dessen Drehungsvermögen (mit dem Wildschen Instrument bei 100 mm Flüssigkeitssäule) — 30,8° betrug. Mit konzentrierter Salzsäure entstand kein festes Chlorhydrat, dagegen färbte sich das Terpen braun; erst nach Verdünnung mit Alkohol und Ausgießen auf eine große Fläche entstanden geringe Mengen eines festen, bei 115 bis 116° schmelzenden und kampherartig riechenden Chlorhydrats. Durch Einwirkung von Jod konnte eine geringe Menge Para-Cymol erhalten werden. Weiter untersuchte v. Gerichten den schon 1843 von Braconnot in den Blättern, dem Stengel und den Samen der Petersilie aufgefundenen glykosidischen Körper Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$ und das Fett des Samens, welche beide für das ätherische Oel ohne Interesse sind. Endlich wurde der Petersilienkampher oder das Apiol einem genauen Studium unterzogen. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß Homolle und Joret unter Apiol ein Gemisch verschiedener Substanzen verstehen, welches als Rückstand eines alko-

holisch-ätherischen Extraktes aus Petersiliensamen hinterblieb, während v. Gerichten damit den krystallisierenden Anteil des Petersilienöles bezeichnete, welchen er auch Petersilienkampher nennt. Man kann das Apiol direkt durch Ausziehen der Samen mit Weingeist, Destillation und Digestion des Rückstandes mit Aether erhalten. Die Eigenschaften des Apiols stimmen mit denen des Petersilienkamphers von Blanchet und Sell völlig überein. Die Dichte desselben ist 1,015. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler entsteht eine in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen krystallisierende Substanz, welche bei 53,5° schmilzt und in Alkohol und Aether löslich ist. Die Analyse ergab im Durchschnitt 65,43 Prozent C; 5,75 Prozent H; 28,82 Prozent O (einfachste Formel $C_{13}H_{16}O_5$). Nach G. Ciamician und P. Silber (Berl. Ber. 21, 1888, S. 1621. — 22, 1889, S. 2481) ist der beim Kochen des Apiols mit alkoholischer Kalilauge entstehende Körper Isapiol $C_{12}H_{14}O_4$ und dem Apiol isomer. Das Isapiol schmilzt bei 55 bis 56° und siedet bei 303 bis 304°. Wird Apiol mit Uebermangansäure in alkalischer Lösung oxydiert, so bildet sich ein bei 122° schmelzender neutraler Körper $C_{12}H_{18}O_6$ und eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit dem Schmelzpunkt 175°, die Apiolsäure. Wird dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es entsteht ein neutraler Körper $C_9H_{10}O_4$ Apion, der bei 79° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Derselbe ist als „Kernsubstanz aller Apiolderivate" aufzufassen. Neuerdings ist es wahrscheinlich geworden, daß das Apiol der Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetraoxybenzols ist und zum Safrol wie Asaron in Beziehung steht (Berl. Ber. 23, 1890, S. 2283; vergl. auch J. Ginsberg Berl. Ber. 21, S. 2516; 23, S. 323). Somit besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 160 bis 164°, linksdrehend) und einem Stearopten, dem Apiol $C_{12}H_{14}O_4$ das Petersilienöl. — Verwendung findet das Petersilienöl nur ganz selten als harntreibendes Mittel; das Apiol von Joret und Homolle ist dagegen als Chininersatz benutzt worden. Die Firma Schimmel & Komp. liefert das Apiol in schönen bei 30° schmelzenden Krystallnadeln und nennt dasselbe auch Petroselinol. Nach Merck sind Dosen von 0,25 g unbedenklich, während solche von 2 bis 4 g Betäubung hervorrufen (Chemiker Zeitung 10, 1886, S. 420, 1324).

## 106. Das Bergpetersilienöl.

Das frische Kraut der Bergpetersilie (Athamantha Oreoselinum Mönch) liefert nach G. Schnedermann und F. L. Winckler (Liebigs Annalen 51, 1844, S. 315, 336) bei der Destillation mit Wasser ein stark aromatisch, etwas wachholderähnlich riechendes Oel vom Siedepunkte 163° und der Dichte 0,843. Bei der Fraktionierung erhielt man hauptsächlich zwei Anteile. Beide besaßen die Zusammensetzung eines Terpens $C_{10}H_{16}$, während sich nur eine sehr geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Körpers darin nachweisen ließ. Das Terpen liefert mit Chlorwasserstoff kein krystallisierbares Produkt, vielmehr ein bei 190° siedendes flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}$, HCl. Welches Terpen vorliegt, ist aus diesen Angaben nicht zu schließen.

## 107. Das Sellerieöl

erhält man aus allen Teilen des Selleries oder Eppichs (Apium graveolens L.), am feinsten aus dem Samen, als wasserhelles Oel mit D = 0,881, von durchdringendem Geruche, in Alkohol leicht löslich. Das Oel wird (nach Stohmann) hauptsächlich für den Pariser Markt gewonnen.

## 108. Das Engelwurz- oder Angelikaöl.

Oleum Angelicae. Essence d'Angélique. Angelica oil.

Abstammung, Gewinnung. Früchte wie Wurzel der Engelwurzpflanze (Archangelica officinalis Hoffm. = Angelica Archangelica L. = Angelica officinalis Guibourt) enthalten ein charakteristisch riechendes äthe-

risches Oel, welches nicht bloß einen gewissen technischen Wert besitzt, sondern auch wissenschaftliches Interesse bietet. Die Pflanze wächst an feuchten Standorten Mitteleuropas; die besten Sorten der Wurzel kommen vom sächsischen Erzgebirge, ferner aus Thüringen. Neuerdings wird auch japanische Engelwurz in den Handel gebracht. Die Wurzel liefert das gewöhnlich verwendete Oel; feiner ist aber das Oel aus den Früchten (Samen). Die Gewinnung aus der Wurzel erfolgt am besten mit frischer, gut zerkleinerter Wurzel durch Dampfdestillation. Ganz ähnlich verfährt man bei Darstellung des Oels aus Samen. Der Ertrag aus Samen macht 1,15 und aus Wurzeln 0,75 bis 1 Prozent aus.

Physikalische Eigenschaften. 1. Das Angelikawurzelöl ist eine bewegliche Flüssigkeit, frisch farblos, im Lichte sich gelb färbend, welches stark aromatisch nach Angelikawurzel riecht und scharf aromatisch schmeckt. Seine Dichte ist nach Naudin 0,875 bei 0°; sein Siedepunkt liegt zwischen 160 und 175° (für die Hauptmasse). An der Luft nimmt das Oel Sauerstoff auf und verharzt langsam. 2. Das Angelikasamenöl besitzt einen ähnlichen, aber viel feineren Geruch, als das Oel der Wurzel. Es ist im frischen Zustande nach Müller dünnflüssig und bernsteingelb, von D = 0,8549 bei 15° C. und rechtsdrehend (+46° bei 200 mm Länge der Schicht). Aelteres Oel ist etwas dickflüssig, braungefärbt und schwerer (D = 0,9086 bei 15°). Die Hauptmasse destilliert bei 176 bis 280°. Nach Naudin ist die Dichte des Oels 0,872 bei 0° und $\alpha_D = +26° 15'$ (Schichtenlänge 200 mm). — Wie man bemerkt liegt der Hauptunterschied der beiden Oele physikalisch nur im Geruch.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

1. Das Angelikawurzelöl

wurde von F. Beilstein und E. Wiegand (Berliner Berichte 15, 1882, S. 1741), dann auch von L. Naudin (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 39, 1883, p. 114, 406) genau untersucht. Die ersteren fanden in der Fraktion von 160 bis 165° ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 158° siedet, D = 0,8609 bei 16,5° besitzt und ein flüssiges Monochlorhydrat bildet, während in der Fraktion 171 bis 175° ein zweites Terpen $C_{10}H_{16}$ mit dem Siedepunkt 171 bis 175° und der Dichte 0,8504 bei 16,5° enthalten war. Letzteres bildet ein krystallisierendes bei 127° schmelzendes Chlorhydrat $C_{10}H_{16}, HCl$; die Angaben bezüglich des Chlorhydrates würden auf Pinen passen, nicht aber der Siedepunkt des Terpens. In dem zwischen 175 bis 200° übergehenden Anteile befand sich ein bei 176° siedendes Terpen mit der Dichte 0,8481 bei 16,5°, welches wohl als Gemisch des vorigen Terpens mit Cymol anzusehen ist. Die über 200° siedenden Fraktionen wurden mit alkoholischer Kalilauge digeriert, dann mit Wasser verdünnt und abdestilliert; sie enthielten ein gegen 250° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$. Endlich verblieb ein geringer harzartiger Rückstand, während in der Kalilauge Spuren einer flüchtigen Säure nachzuweisen waren. — Naudin spricht zunächst die Vermutung aus, daß das von Beilstein und Wiegand untersuchte Oel mit Terpentinöl versetzt war. Er stellte sich alsdann selbst Engelwurzöl her und erhielt aus 100 g des Oeles 50 g einer bei 163 bis 167° siedenden Fraktion, 25 g zwischen 167 und 330° (in drei Anteilen gesammelt) und 25 g eines halbflüssigen, schwer destillierenden Rückstandes. Das Oel polymerisiert sich offenbar bei der Destillation, da bei der Fraktionierung der Destillate der Siedepunkt sehr schnell steigt. Fraktioniert man dagegen im luftleeren Raume, so erhält man 75 Prozent eines farblosen, flüssigen Terpens $C_{10}H_{16}$, welches bei 166° siedet und D = 0,87 bei 0° besitzt. Das Terpen riecht schwach pfefferartig, bleibt im Lichte unverändert und besitzt das Drehungsvermögen + 5° 39′. Ein festes Chlorhydrat ist aus dem Terpen nicht zu erhalten. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre auf 100° (30 Stunden lang) polymerisiert sich das Terpen, wird dickflüssig, gelblich und stark riechend.

Das Angelikawurzelöl enthält nur ein Terpen (75 Prozent; Siedepunkt 166°) und geringere Mengen von dessen Polymeren, letztere bei der Destillation infolge der Wärme gebildet. Auch das alte, verdickte Oel wird solche polymere Terpene enthalten. —

2. Das Angelikasamenöl

ist namentlich von R. Müller (Berliner Berichte 14, 1881, S. 2476) und von L. Naudin (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 37, 1882, p. 107) untersucht worden. Nach Müller destilliert frisches Oel zum größten Teile zwischen 176 und 280° über (insgesamt 81 Prozent; 22 Prozent bei 176 bis 178°, 16 Prozent bei 178 bis 182°, 19 Prozent bei 182 bis 200°, 15 Prozent bei 240 bis 280°). Bei 300° gingen noch 1,6 Prozent über, während 11 Prozent eines teerartigen Rückstandes in der Retorte blieben. Alle Fraktionen bis 182° enthielten Sauerstoff (4,5 bis 7,86 Prozent). Eine Trennung der näheren Bestandteile des Oeles durch fraktionierte Destillation war also unmöglich. Dagegen gelang sie bei mehrtägigem Erhitzen der Fraktionen mit alkoholischer Kalilauge (im Wasserbad, am Rückflußkühler). Nach beendeter Reaktion wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol ziemlich abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt und das Oel im Scheidetrichter getrennt. In der wässerigen Lösung war Baldriansäure $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9COOH$ enthalten (im Gemische mit einem Hydrate derselben); und zwar mußte diese Baldriansäure als Methyläthylessigsäure $CH(CH_3C_2H_5)COOH$ angesprochen werden. Da das Oel sauer reagiert, so scheint die Methyläthylessigsäure frei darin vorzukommen. Es ist ferner anzunehmen, daß dieselbe aus Angelikasäure entstanden ist; letztere geht leicht in Methylkrotonsäure und diese in Methyläthylessigsäure über (Angelikasäure $C_4H_7COOH$; Krotonsäure $C_3H_5COOH$; Methylkrotonsäure $C_3H_4(CH_3)COOH$). Aus den schwer flüchtigen und nicht flüchtigen Anteilen des Angelikasamenöles wurde durch gleiche Arbeit, wie bei den niedrig siedenden Fraktionen, eine feste Säure, die Oxymyristinsäure, abgeschieden: $C_{14}H_{28}O_3 = C_{13}H_{26}(OH)COOH$; dieselbe ist das höchste Glied der Milchsäurereihe. — Endlich wurde das, wie schon erwähnt, gewonnene Terpen untersucht. Es bildete eine farblose Flüssigkeit von citronenähnlichem Geruche mit $D = 0{,}8487$ und dem Siedepunkt 172,5° C. Es oxydierte sich leicht und bildete einen kräftigen Ozonträger. — Naudin erhielt aus dem Angelikasamenöl 70 Prozent einer Fraktion von 174 bis 184° Siedepunkt, ferner 25 Prozent zwischen 184 und 330°, während eine halbflüssige schwer destillierende Masse im Rückstand blieb. Bei 330° sah die Flüssigkeit blau aus. Das schnelle Steigen des Siedepunktes bei der Fraktionierung weist auf Polymerisation hin; auch nimmt das Oel aus Luft Sauerstoff auf. Demnach mußte im Vakuum destilliert werden. Es ergaben sich 75 Prozent eines flüssigen, sehr beweglichen Terpens $C_{10}H_{16}$, welches bei 175° kochte. Im Lichte färbte es sich gelb und roch gleichzeitig nach Hopfen und Fuselöl. Die Dichte betrug 0,833 bei 0° und $\alpha_D$ war $= + 25°16'$ (200 mm Schichtenstärke). Durch Erhitzen im geschlossenen Rohre trat Braunfärbung ein; der Kohlenwasserstoff verdickte sich und verlor die optische Aktivität: er war offenbar polymerisiert. Naudin nennt den Kohlenwasserstoff des Angelikaöles Terebangelen; derselbe ist leicht oxydierbar und wird von Chlor und Brom stark angegriffen, durch Hitze oder Natrium polymerisiert. Außer dem Terebangelen scheint noch ein zweites isomeres Terpen in geringen Mengen vorhanden zu sein.

Das Angelikasamenöl enthält also ein bei 172,5 bis 175° siedendes Terpen, vielleicht auch ein Isomeres davon, und ferner Methyläthylessig- und Oxymyristinsäure. — Bezüglich des Terpens aus dem letzteren Oele ist wohl die Vermutung zulässig, daß hier Limonen vorliegt, wenn auch die angeführten Eigenschaften des Terpens nicht zur völligen Identifizierung genügen.

Verfälschungen, Verwendung. Das Angelikaöl scheint mitunter mit Terpentinöl verfälscht zu werden. — Verwendet wird es insbesondere zur Likörfabrikation (in Gemeinschaft mit Wachholder- und Korianderöl zum sogen. Ginöl); so ist es ein wesentlicher Bestandteil des Chartreuse.

## 109. Das Liebstocköl.

Die **Wurzeln** des Liebstöckels (Levisticum officinale Koch = Ligusticum Levisticum L.) sind als Arzneimittel gebräuchlich. Dieselben riechen und schmecken stark und eigentümlich aromatisch. Werden sie getrocknet, zerkleinert und mit Dampf destilliert, so erhält man das Liebstocköl (Essence de Livèche), welches gelbbräunlich, dickflüssig und von Geruch und Geschmack der Wurzel ist. Das Oel ist leicht in Weingeist löslich und wird durch konzentrierte Schwefelsäure dunkel, braunrot, durch Salpetersäure rot gefärbt. Die Ausbeute an Oel ist gering, daher dasselbe häufig durch Pomeranzenöl, Kopaiva, und Terpentinöl verfälscht wird. (**Mierzinski**). Auch die **Früchte** ergeben ein Oel (1,1 Prozent) von D = 0,935 (**Schimmel & Komp.**, Bericht April 1890).

## 110. Das Sumbul- oder Moschuswurzelöl.

Man unterscheidet verschiedene Sorten der Sumbulwurzel. Die bessere stammt von der bucharischen Pflanze Euryangium Sumbul Kauff. = Angelica moschata Wigg. = Ferula Sumbul Hook fil.; die geringere Sumbulwurzel ist die von Dorema Ammoniacum Don., der Ammoniakgummipflanze, deren Wurzel als indische oder Bombaysumbulwurzel, auch boi genannt, verhandelt wird. Die Sumbulwurzel riecht moschusartig und schmeckt aromatisch, sowie stark bitter. Sie ist ein aromatisch tonisches Arzneimittel und findet auch in der Parfümerie Anwendung. (**Seubert**). Nach **Reinsch** zieht man die Wurzel mit Aether und die ätherische Lösung mit Alkohol aus und verdunstet, wobei ein klarer blaßgelber, harzartiger Rückstand (Sumbulbalsam) hinterbleibt. Derselbe enthält reichlich **Angelika-** und **Baleriansäure**. Bei der trocknen Destillation läßt er ein blaues Oel übergehen, in welchem **Umbelliferon** $C_9H_6O_3$ enthalten ist (**Husemann**). Von **Schimmel & Komp.** wird aus der Moschuswurzel durch Destillation ein ätherisches Oel mit D = 0,954 bei 15° abgeschieden und zwar ist der Ertrag 4 Prozent aus bucharischer oder russischer Wurzel. Die Dichte des Oeles beträgt 0,954 bei 15°. Der Preis des Oeles hängt sehr von der Zufuhr der Wurzel aus Rußland ab; so kostete bei mangelhafter Zufuhr Anfang 1889 z. B. 1 kg Moschuswurzelöl 2000 Mark! (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451, 1358. Bericht von **Schimmel & Komp.** April 1890). Nach **Piesse** wird die Moschuswurzel besonders in Rußland benutzt.

## 111. Das Ammoniakgummiöl.

Unter Ammoniakgummi versteht man den eingetrockneten Milchsaft von Dorema Ammoniacum Don.; dieses Gummiharz liefert bei Destillation mit Wasser 0,3 bis 0,4 Prozent eines farblosen, stark riechenden ätherischen Oeles, welches schwach rechts dreht, und über dessen Zusammensetzung nur bekannt ist, daß es schwefelfrei ist (**Husemann**). Die Wurzel liefert ein unechtes oder minderwertiges Sumbulöl (vergl. Nr. 110).

## 112. Das Stinkasant- oder Asafoetidaöl.

Der Stinkasant oder Teufelsdreck oder die Asafoetida ist der eingetrocknete Milchsaft von Ferula Scorodosma B. et A. und Ferula Narthex Boiss., und zwar fließt dieser Milchsaft aus der Wurzel aus. Die Asafoetida riecht widerlich knoblauchartig und schmeckt widerlich aromatisch und scharf. Stinkasant ist ein kräftiges, auf das Nervensystem und die Schleimhäute wirkendes Heilmittel und wird im Orient auch als Gewürz benutzt (**Seubert**).

Das Oel der Asafoetida hat zuerst H. **Hlasiwetz** dargestellt und untersucht (**Liebigs** Annalen 71, 1849, S. 23). Man erhält es, wenn man gut zerkleinerten Teufelsdreck mit Wasser aus gläsernen Retorten im Kochsalzbade destilliert und die entweichenden Dämpfe in gläsernen Kühlern verdichtet. Der Ertrag machte etwas

über 3 Prozent aus. Das Oel ist lichtgelb, dünnflüssig, klar und von durchdringendem Geruche nach Asafoetida. Es besitzt anfangs mildem, später kratzendem Geschmack, reagiert neutral und rötet die Haut nicht. In Wasser ist es ziemlich löslich, in Weingeist und Aether sehr leicht. Beim Stehen entwickelt es beständig Schwefelwasserstoff. Ein Stearopten scheidet sich auch in der Kälte nicht ab. Das Kochen beginnt bei 135 bis 140°; doch zersetzt sich das Oel beim Kochen. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf, wird sauer und verändert den Geruch. — Das unveränderte Oel enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, und zwar ergaben die Analysen, daß ein niedrigeres und ein höheres Sulfid desselben Radikals vorliegen. Diese Sulfide sollen die Formel $C_{12}H_{22}S$, $C_{12}H_{22}S_2$ u. s. w. besitzen; und weiter soll das Radikal dieser Sulfide, $C_{12}H_{22}$ oder $(C_6H_{11})_2$, zum Allyl in naher Beziehung stehen. Allerdings würden diese Radikale zu der allgemeinen Formel der Radikale aus der Allylreihe ($C_nH_{2n-1}$) passen. Doch bedarf die Hlasiwetzsche Formel weiterer Bestätigung. — So fand F. W. Semmler (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 912), daß das Asafoetidaöl außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel auch 4,65 Prozent Sauerstoff enthielt (Rohöl); er konstatierte weiter, daß die Sulfide des Oeles solche des Allyls seien, und zwar Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ und Allyldisulfid $(C_3H_5)_2S_2$. Die erstere Verbindung ist bekanntlich der wesentliche Bestandteil des Knoblauchöles Bei der fraktionierten Destillation unter 10 mm Druck geht zwischen 133 bis 143° ein dunkelbraunes, mißfarbiges Oel über. Dasselbe ist mit den blauen Anteilen verschiedener ätherischer Oele identisch (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 230). Ein Oel mit D = 0,9843 bei 22° (linksdrehend) enthielt außerdem 2 Terpene (6 bis 8 Prozent) und Sesquiterpen vom Siedepunkt 123° bei 9 mm Druck und D = 0,9241 bei 15° (Berl. Ber. 23, 1890, S. 3530). Somit bestände das Asafoetidaöl aus Allylsulfid, Allyldisulfid, Terpene, Sesquiterpen und blauem Oel. Nach Flückiger hat das Oel die Dichte 0,915 und ist rechtsdrehend.

### 113. Das Mutterharz- oder Galbanumöl.

Der eingetrocknete Milchsaft von Ferula galbaniflua Boiss. und F. rubricaulis Boiss. kommt als Galbanum oder Mutterharz in den Handel. Das Harz hat einen durchdringenden Geruch und schmeckt bitterlich scharf und erwärmend. Es kommt aus Afrika (Nubien) und Persien zu uns. Wird es mit 4 Teilen Wasser der Destillation unterworfen, so geht ein farbloses bis gelbliches Oel über, welches D = 0,884 bis 0,961 besitzt, bei 160 bis 170° siedet, rechtsdrehend ist und gleichzeitig nach Galbanum und Kampher riecht, wie bitterlich aromatisch, erst brennend, dann kühlend schmeckt. Der Gehalt des Harzes an Oel wird mit 3,4 bis 7,0 und ausnahmsweise 22 Prozent angegeben. Nach Schimmel & Komp. ist das Oel hellgelb, von ausgeprägtem Galbanumgeruch und besitzt D = 0,914 bei 15°. Es siedet zwischen 165 und 300° (Berichte 1890). Die erste chemische Untersuchung des Oeles rührt von P. Mößmer her (Liebigs Annalen 119, 1861, S. 257). Derselbe erhielt 7 Prozent eines farblosen, bei 160 bis 165° fast vollständig übergehenden Oeles, welches D = 0,8842 bei 9° hatte, schwach rechtsdrehend war und der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprach, also ein Terpen war. Mit Chlorwasserstoff ergab das Oel ein krystallisierendes Chlorhydrat, welches kajeputähnlich roch und der entsprechenden Verbindung aus Terpentinöl gleich war. Durch trockene Destillation des Galbanumharzes ergab sich ein grünblaues Oel von aromatischem Geruche welches nach einiger Zeit völlig krystallinisch erstarrte und in der Hauptmasse aus Umbelliferon $C_9H_6O_3$ bestand; der flüssige Anteil bildete ein dickflüssiges blaues Oel mit dem Siedepunkte 289° und der Formel $C_{20}H_{30}O$. Dieses blaue Oel ist dem aus Kamillenöl sehr ähnlich. — O. Wallach hat im Galbanumöl Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ nachgewiesen (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 81), und zwar findet sich dasselbe in den bei 270 bis 280° siedenden Anteilen des Oeles. Das Sesquiterpen liefert, wenn man seine ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt das charakteristische Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}$, 2HCl mit dem Schmelzpunkt 117 bis 118°. — Das Galbanumöl besteht sonach aus dem bei 160 bis 165° siedenden Pinen (Rechtspinen) und dem bei 270 bis 280° siedenden Sesquiterpen. Ersteres ist der Hauptbestandteil. — Durch Salpetersäure wird Galbanumöl in ein gelbes Harz verwandelt, von Schwefelsäure unter heftiger Reaktion violett gefärbt. Verwendung findet es innerlich wie äußerlich zu Riechmitteln, Einreibungen und Salben (Maier).

## 114. Das Opoponaxöl.

Die Wurzeln von Ferula Opoponax L. = Opoponax Chironium Koch einer südeuropäischen, pastinakähnlichen Doldenpflanze, lassen beim Einschneiden einen Milchsaft ausfließen, welcher erhärtet und ein rötlichgelbes, eigentümlich stark riechendes und bitter scharf schmeckendes Gummiharz, das Opoponax bildet. Nach Pelletier enthält dasselbe etwa 3 Prozent ätherisches Oel von eigentümlichem starkem Geruche. Nach Przeciszewski ist das Oel grünlichgelb, wird an der Luft dunkler und ist schwefelfrei (Seubert, Piesse, Husemann). Nach Schimmel & Komp. wird das Opoponaxöl neuerdings wieder häufiger verlangt, was auf vermehrte Anwendung desselben in der Parfümerie schließen läßt. Es besitzt D = 0,901 bei 15° und siedet zwischen 200 und 300°. Die niedriger siedenden Anteile enthalten den riechenden Bestandteil.

## 115. Das Möhrenöl.

Die Wurzel der Möhre, gelben oder Mohrrübe (Daucus Carota L.) ist ein bekanntes Nahrungsmittel. In der frischen Wurzel ist ein ätherisches Oel enthalten, freilich nur zu 0,012 Prozent, welches Wackenroder dargestellt hat. Nach ihm ist das Oel farblos, von durchdringendem Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist löslich und von der Dichte 0,886 bei 11° (Husemann). Neuere Untersuchungen des Oeles rühren von M. Landsberg her (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1273. — 61, 1, 1890, S. 486. — Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep. S. 61). Untersucht wurde ein Oel, welches Schimmel & Komp. aus den Früchten der Möhre bei Destillation mit gespannten Wasserdämpfen erhalten hatten. Das Oel war gelb gefärbt, von scharfem Geschmack und angenehm möhrenähnlichem Geruche. Es löste sich in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und besaß D = 0,8829 bei 20°. Es reagierte wegen eines Gehaltes an Essigsäure sauer und besaß $\alpha = -37°$ bei 100 mm; bei −15° erstarrte es nicht. Das Möhrenöl begann bei 100° zu sieden und lieferte zwei Hauptfraktionen, die eine von 135 bis 165, die andere von 220 bis 240°. Hieraus wurden durch Rektifikation zwei Anteile isoliert: 156 bis 165° und 212 bis 230°. Ersterer ist wasserhell, riecht nach dem rohen Oele, reagiert neutral und besitzt D = 0,8525 bei 20°, sowie $\alpha = +32,3°$ bei 100 mm. Es besteht aus Rechtspinen $C_{10}H_{16}$, oder doch einem sehr nahe verwandten Terpen. Die zweite Fraktion macht ungefähr 40 Prozent vom Rohöl aus, ist hellgelb, von schwach aromatischem Geruche und D = 0,9028 bei 20°, sowie $\alpha = -9°$ bei 100 mm Länge der Flüssigkeitssäule. Die Fraktion ist mit dem Cineol $C_{10}H_{18}O$ sehr nahe verwandt und besitzt dessen Zusammensetzung.

## 116. Das Meisterwurz- oder Imperatoriaöl.

Die in den Alpen wachsende Umbellifere Imperatoria Ostruthium L. = Peucedanum Ostruthium Kch. besitzt eine aromatisch riechende Wurzel, welche als Meisterwurz in den Handel kommt. Dieselbe schmeckt beißend gewürzhaft und wirkt beim Kauen speichelziehend (Seubert). Aus ihr hat H. Hirzel ein ätherisches Oel gewonnen (Journ. für prakt. Chemie 46, 1849, S. 292), indem er die gestoßene Meisterwurzel mit Wasser der Destillation unterwarf (Ertrag 0,2 bis 0,8 Prozent). Da das Oel im Wasser ziemlich löslich ist, so schüttelt man es am besten mit Aether aus, scheidet die ätherische Schicht und destilliert den Aether ab. Das rohe Oel ist dunkelbraun und muß vorsichtig mit Wasser rektifiziert werden, wobei ein teerartiger Rückstand bleibt. Das reine Oel ist farblos, wasserhell, dünnflüssig, von aromatischem Geruche und brennend erwärmendem Geschmack. Nach Schimmel & Komp. ist das Oel sogar von beißendem Geschmack. Die Ausbeute beträgt 0,8 Prozent (Chemik. Ztg. 1887, S. 1369). Die Dichte des Oeles 0,877 bei 15°. Das Oel besteht aus einem Kohlenwasserstoff. Zu etwas anderen Resultaten kam Hirzel.

Das Oel fängt bei 170° an zu sieden; der Siedepunkt steigt fortwährend bis bei 220° die Hauptmasse abdestilliert ist. Die erste Fraktion (170 bis 180°) entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{66}O$ (85,05 Prozent C; 11,5 Prozent H; 3,45 Prozent O). Ein zweiter Teil ging bei 180 bis 190° über, wurde aber nicht analysiert, während eine dritte Portion von 200 bis 220° erhalten wurde. Letztere besitzt einen unangenehmen, etwas brenzligen Geruch, schwach gelbliche Farbe und ziemliche Dickflüssigkeit; ihr kommt die Formel $C_{15}H_{26}O$ zu. Bei der Destillation des Meisterwurzöles mit Phosphorpentoxyd ging ein Terpen $C_{10}H_{16}$ über, welches ein flüssiges Chlorhydrat $C_{15}H_{25}Cl$ bildet ($C_{15}H_{24}$, HCl). Auf Grund dieser Untersuchung nimmt Hirzel an, daß unverändertes Meisterwurzöl aus einem Gemenge verschiedener Hydrate desselben Kohlenwasserstoffes $C_5H_8$ besteht; z. B. aus $C_{15}H_{26}O = 3C_5H_8 + H_2O = C_{15}H_{24}, H_2O$; und $C_{40}H_{66}O = 8C_5H_8 + H_2O$ u. s. w. — R. Wagner, der eine Untersuchung über das Imperatorin (eines ebenfalls in der Imperatorianwurzel enthaltenen Pflanzenstoffes) anstellte, macht einige Nebenbemerkungen über den sauerstoffhaltigen Körper des Meisterwurzöles (Journ. für prakt. Chemie 62, 1854, S. 280. Anm.). Danach zeigt das Oel einen Aldehydcharakter, indem es beim Erhitzen mit Wasser wenig Ammoniak und Silbernitrat einen Silberspiegel ausscheidet. Erhitzt man das Oel mit Platinchlorid, so tritt Geruch nach Angelikasäure auf. Wagner vermutet daher, im Imperatoriaöle sei Angelikasäurealdehyd $C_5H_8O = C_4H_7COH$ enthalten.

## 117. Das Korianderöl.

Oleum Coriandri. Essence de Coriandre. Coriander oil.

Abstammung, Gewinnung. Aus den Früchtchen des im Orient einheimischen Korianders (Coriandrum sativum L.), welche offizinell sind und auch als Gewürz verwendet werden, kann man ein flüchtiges Oel gewinnen. Die unreifen Früchtchen besitzen gleich der ganzen Pflanze einen wanzenartigen, etwas betäubenden Geruch, während sie im reifen Zustande gewürzhaft riechen und schmecken. Der Koriander wird in Frankreich, England und Deutschland (Erfurt) im großen angebaut (Seubert), auch in Marokko, hauptsächlich aber in Indien (Schimmel. Zur Darstellung des Oels feuchtet man die Früchtchen mit Wasser an und läßt sie 12 bis 16 Stunden liegen, ehe man zur Destillation vorschreitet; oder man zerquetscht, zerstößt oder vermahlt sie und bringt sie so mit Wasser in die Retorte. Die Ausbeute beträgt 0,7 bis 1,1 Prozent, nach Maier gewöhnlich 0,73 Prozent. Nach Mierzinski wäre die Zerkleinerung der Früchte zu vermeiden, da hierbei die Ausbeute schlechter sein soll.

Physikalische Eigenschaften. Das Korianderöl ist fast farblos, von Geruch und Geschmack des Korianders, in großer Verdünnung orangenartig riechend, und von der Dichte 0,871 bei 14° (Kawalier), 0,8719 bei 15° (Grosser), 0,867 bei 15° (Schimmel). Das Sieden beginnt bei 150°; bis rund 200° ist die Hauptmasse abdestilliert. Das Oel ist linksdrehend und besitzt $\alpha_D = -88,4°$ bis $-92,55°$. In Alkohol oder Eisessig löst sich das Oel leicht auf, ebenso in Aether.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das mit Chlorcalcium entwässerte und rektifizierte Korianderöl besitzt nach A. Kawalier (Journ. für prakt. Chemie 58, 1853, S. 226) die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid destilliert, so ergibt sich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches kein krystallisierendes Chlorhydrat liefert. Die Untersuchung des bei 150°, wie des bei 230° abdestillierenden Anteiles ergab die gleiche Formel, so daß das Korianderöl als einheitliche Substanz anzusehen ist. Da jedoch ein zweites Korianderöl die Formel $C_{40}H_{66}O$ ergab, glaubt Kawalier, annehmen zu müssen, daß das Korianderöl aus Terpen + Terpenhydrat besteht, z. B. $C_{40}H_{66}O = 4C_{10}H_{16} + H_2O = 3C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}O$, in welchem Falle man allerdings wohl

kaum eine gleiche Zusammensetzung verschiedener Fraktionen vermuten sollte. Die Untersuchungen wurden erst 1881 durch B. Grosser (Berl. Ber. 14, 1881, S. 2485) wieder aufgenommen. Es ergab sich, daß Korianderöl unterhalb seines Siedepunktes sich unzersetzt verflüchtigt (was schon Kawalier konstatiert hatte), daß es aber beim Sieden zwischen 150 und 170° Wasser abspaltet. Infolgedessen erscheinen die ersten Fraktionen milchig getrübt, während die Destillate von 170° an klar sind. Da die Zusammensetzung des Oeles der Formel $C_{10}H_{18}O$, die der Fraktion 165 bis 170° aber der Formel $C_{20}H_{34}O$ entsprach, so darf man wohl annehmen, daß sich zwischen 150 und 170° der durch folgende Gleichung ausgedrückte Vorgang abspielt: $2C_{10}H_{18}O = C_{20}H_{34}O + H_2O$. Die Fraktion von 190 bis 196°, die zweite bedeutendere (30 Prozent, während zwischen 165 bis 170° 25 Prozent übergehen) besitzt wieder die Formel $C_{10}H_{18}O$. Diese Fraktion, wie das ganze Oel, lösen sich leicht und klar in alkoholischer Schwefelsäure. Die Fraktion mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ löst sich zwar anfangs auch, scheidet aber alsbald unter Trübung ein Terpen aus. — Wird Korianderöl im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt (auf 200°), so verwandelt es sich unter Wasserabspaltung in ein Terpen, dem jedoch noch polymere Terpene beigemischt sind, wie aus dem zwischen 164 und über 360° liegenden Siedepunkte hervorgeht. Wird Korianderöl mit Natrium zusammengebracht, so entwickelt sich Wasserstoff, und nach mehrtägiger Einwirkung hinterbleibt eine Salzmasse, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel $C_{10}H_{17}NaO$ entspricht. Wird die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, so spaltet sich Kochsalz ab und es entsteht die Verbindung $C_{20}H_{34}O$. Läßt man dagegen Natrium auf Korianderöl bei 150 bis 170° einwirken, so entsteht eine ölige Ausscheidung, aus welcher sich ein bei 178 bis 180° siedendes Terpen isolieren läßt. Da sich aus Korianderöl ein Essigsäureester $CH_3COOC_{10}H_{17}$ gewinnen ließ, muß in der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ ein Hydroxyl enthalten sein. Trockener Chlorwasserstoff wird vom Korianderöl unter Wasserabspaltung aufgenommen, wobei ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ mit $D = 0{,}9527$ bei 15° entstand. Viel schwieriger war ein ähnliches Jodhydrat $C_{10}H_{16}HJ$ zu erlangen. Dieses Jodhydrat zersetzte sich beim Stehen und lieferte dann bei der fraktionierten Destillation Cymol $C_{10}H_{14}$. Salpetersäure von $D = 1{,}185$ wirkt auf das Oel höchst energisch ein. Uebermangansaures Kalium verwandelt das Korianderöl in Essigsäure und eine Säure $C_6H_{10}O_4$, wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure. Als Zwischenprodukt der Oxydation hatten sich ölige Tröpfchen eines Ketons $C_{10}H_{16}O$ abgeschieden. Da dem letzteren die Formel $C_8H_{13}COCH_3$ zuerteilt werden müßte, ist als wahrscheinliche Konstitutionsformel des Korianderöles $C_8H_{13}CHOHCH_3$ oder noch besser $\begin{matrix} C_7H_{13}C \\ CH_3 \end{matrix} > CHOH$ anzusehen.

Als einziger Bestandteil des Korianderöls ist sonach ein isomeres Borneol, das Koriandrol $C_{10}H_{18}O$, zu bezeichnen.

Die wichtigsten Reaktionen des Korianderöles sind bereits erwähnt. Bemerkt seien noch die folgenden von R. Eck zusammengestellten (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 1086). Jodtinktur färbt das Oel grün, später dunkelgrün, sehr verdünnte Salpetersäure himbeerrot und beim Erwärmen lila und blau. Beide Färbungen verschwinden auf Zusatz von Pomeranzenöl oder Alkohol. Schwefelsäure färbt das Oel braunrot; Fuchsin wird nicht gelöst.

Verfälschungen, Verwendung. Das Korianderöl wird oft mit Pomeranzenschalenöl abgezogen, wodurch es einen besonders angenehmen Geruch erhält. Die Erkennung dieses Oels siehe oben. Verwendet wird Korianderöl vorzugsweise in der Likörfabrikation, auch wohl in der Kuchenbäckerei.

## Achte Gruppe: Oele aus den Familien der Saxifragaceen, Myrtaceen, Rosaceen, Drupaceen, Papilionaceen und Cäsalpiniaceen.

In diese Abteilung gehören eine ganze Reihe wichtiger ätherischer Oele, welche aus den Blättern der Pflanzen, zum Teil aus Blüten und Früchten

derselben, endlich auch aus, den Stämmen der Pflanzen entflossenem Balsam gewonnen werden. Die folgende Aufzählung hebt nur die wichtigsten der aufgeführten Oele hervor:

Familie der Saxifragaceae, Steinbrechgewächse.

Liquidambar orientale Mill., Storax; liefert einen Balsam, der Storaxöl enthält.

Familie der Myrtaceae, Myrtengewächse.

Melaleuca Leucodendron L., die Blätter ergeben das Kajeputöl.

Myrtus Cheken. Aus den Blättern gewinnt man das Chekenblätteröl.

Myrtus Pimenta L. Die Früchte (Nelkenpfeffer) enthalten das Pimentöl.

Pimenta acris Wight. Aus den Blättern erhält man das Bayöl.

Myrtus communis L., Myrte. Die Blätter liefern das Myrtenöl.

Eucalyptus globulus, amygdalina L. etc. Aus den Blättern gewinnt man Eukalyptusöl.

Caryophyllus aromaticus L., Nelkenbaum. Die getrockneten Blütenknospen liefern das Nelkenöl.

Familie der Rosaceae, Rosengewächse.

Rosa moschata, damascena Mill. etc. Die Blüten enthalten das Rosenöl.

Spiraea Ulmaria L., Spierstaude. Kraut und Blüten liefern Spiräaöl.

Familie der Drupaceae, Steinfrüchtler.

Amygdalus communis L., Mandelbaum. Aus den bittern Mandeln erhält man Bittermandelöl.

Prunus Laurocerasus L., Kirschlorbeer. Die Blätter liefern Kirschlorbeeröl.

Familie der Papilionaceae, Schmetterlingsblütler.

Myroxylon Peireirae Baill. Der Balsam dieser Pflanze ergibt Perubalsamöl.

Toluifera Balsamum L. Aus dem Balsam gewinnt man Tolubalsamöl.

Familie der Caesalpiniaceae.

Copaifera guianensis Desf. etc. Der Balsam enthält Kopaivabalsamöl.

Alle diese Oele sind (höchstens mit Ausnahme des Kopaivaöls) sauerstoffhaltig. Namentlich finden sich in ihnen Cineol (Kajeput-, Chekenblätter-, Myrten-, Eukalyptusöl), Eugenol (Piment-, Nelkenöl), Aldehyde (Spiräa-, Bittermandel-, Kirschlorbeeröl, ferner Kajeput-, gewöhnliches Eukalyptus-, Perubalsamöl), Ester (Storax-, Perubalsam-, Tolubalsamöl). Terpene kommen vor im Chekenblätter-, Myrten-, gewöhnlichen Eukalyptusöl (Pinen); ferner im australischen Eukalyptusöl (Phellandren); im Kajeput und Tolubalsamöl; weiter im Piment- und Nelkenöl (Sesquiterpen), endlich im Kopaivabalsamöl (Diterpen). — Es ist ferner hervorzuheben, daß das ätherische Oel der bitteren Mandeln, des Kirschlorbeers,

der Spiräen nicht fertig gebildet in diesen enthalten ist, sondern durch Zersetzung von Glykosiden erst entsteht. — Endlich sei erwähnt, daß in physikalischer Beziehung die Oele große Abweichungen zeigen; leichter als Wasser sind Kajeput-, Myrcia., Myrten-, Eukalyptus-, Rosen- und Kopaivaöl; die übrigen schwerer.

## 118. Das Storaxöl.

Aus der Familie der Steinbrechpflanzen (Saxifragaceae), insbesondere zu den Hamameliden gehörig, ist die Storax-Platane (Liquidambar orientale Mill.) als Baum zu nennen, der einen wohlriechenden Balsam, den flüssigen Storax (Styrax liquidus) liefert. Die Storax-Platane wächst in Kleinasien und Syrien, namentlich an den Meerbusen von Kos und Mermeridscheh. Ihre erwärmte Rinde liefert beim Auspressen den grünlich- oder schwärzlichgrauen dickflüssigen Balsam, der von den griechischen Inseln aus in den Handel kommt (Seubert). Nach Campbell wird behufs Gewinnung des Balsams die äußere Rinde entfernt, die innere mit einem besonderen Messer abgeschabt und in einen kupfernen Kessel mit Seewasser ausgekocht; der Balsam scheidet sich über dem Wasser ab und wird abgeschöpft. Die gekochte Rinde wird alsdann noch ausgepreßt. Der flüssige Storax riecht gleichzeitig nach Jonquille und Teerölen; wird er aber mit anderen Stoffen verdünnt, so bleibt nur der erstgenannte liebliche Geruche. Man zieht den Storax daher mit Alkohol aus (25 g Storax, 0,5 l rektifizierten Weingeist) und erhält so die zu Parfümeriezwecken benutzte Storaxtinktur, welche insbesondere zur Fixierung von ähnlichen Wohlgerüchen dient (Piesse). — Durch Destillation des flüssigen Storax mit Wasser erhielt Bonastre ein flüchtiges Oel. Simon untersuchte dasselbe näher und glaubte, in ihm einen mit dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff gefunden zu haben, den er Styrol nannte. Weitere Untersuchungen bewiesen, daß das Styrol die Formel $C_6H_5C_2H_4$ besitzt, also Aethylenbenzol oder Phenyläthylen ist. Außerdem geht bei der Destillation des Storax mit Wasser noch Zimmtsäure $C_6H_5C_2H_2COOH$ (Phenylakrylsäure) über, die man zurückhalten kann, wenn man nicht reines Wasser sondern eine Sodalösung zur Destillation benutzt. Styrol (auch Styrolen genannt) ist eine aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 144,5° siedet und D = 0,925 bei 0° besitzt. Beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen bis 200° verwandelt es sich in Metastyrol, eine feste glasartige Masse, welche bei der Destillation wieder Styrol liefert (Roscoe). Das von Schimmel & Komp. durch Destillation von Styrax liquidus erhaltene ätherische Oel besteht aus Styrol und mehreren Zimmtsäureestern und wird trotz verhältnismäßig hohen Preisen vielfach verwendet. Es ersetzt in der Parfümerie völlig den flüssigen Storax, so daß z. B. bei Herstellung der oben erwähnten Storaxtinktur 1 kg Storax durch 10 g Storaxöl vertreten werden kann. Wo der Harzgehalt des Balsams in Frage kommt (z. B. bei Räucherkerzen), muß man allerdings beim flüssigen Storax selbst bleiben (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420, 1323. — 12, 1888, S. 1397).

## 119. Das Kajeputöl.

Oleum Cajeputi. Essence de Cajaput. Cajaput oil.

Abstammung, Gewinnung. Der auf den Molukken und Sundainseln wachsende Kajeputbaum (Melaleuca Leucadendron L.) aus der Familie der Myrtaceen enthält in Blättern, Rinde und Zweigen ein ätherisches Oel, welches durch Destillation der mit den Blättern zerkleinerten Zweige mit Wasserdämpfen gewonnen wird. Auch andere Melaleukaarten liefern dasselbe Oel (z. B. M. minor Smith; M. Cajeputi Roxb. u. s. w.). Der Kajeput- oder Weißholzbaum heißt auf der ostindischen Insel Kaya-puti, wovon sich unser „Kajeput" ableitet; die Hauptmasse des Oels ist in den Blättern enthalten. Der Ertrag aus Blättern macht 0,54 Prozent aus (Maier).

Physikalische Eigenschaften. Rohes Kajeputöl ist gewöhnlich grün gefärbt, was zum Teil von der Versendung des Oels in kupfernen Flaschen, zum Teil von einem Chlorophyllgehalt herrührt. Wird das Oel mit Wasser destilliert, so geht es anfangs farblos über; später aber folgen grün gefärbte Destillate. Auch beim Schütteln mit verdünnten Säuren soll sich das Oel entfärben. Einen Kupfergehalt des Kajeputöls endlich kann man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff beseitigen. Daß wirklich Chlorophyll im Kajeputöl enthalten ist, geht aus dem Spektrum des Oels hervor (W. A. Tichomirow, Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1437). Das Kajeputöl ist ziemlich dünnflüssig und besitzt die Dichte 0,897 bis 0,978, nach Boiry 0,934 bei 0°, nach Williams 0,889 bis 0,918 bei 15,55°, nach R. A. Cripps 0,922 bis 0,926 bei 15,5° (für reines Oel), nach Schimmel & Komp. 0,925 bei 15°. Schwankungen des spezifischen Gewichts scheinen mit der Abstammung von verschiedenen Melaleukaspezies, wie von der Art der Darstellung herzurühren. Der Siedepunkt des Oels wird von Williams zu 252,2 bis 254,4° C. angeführt, während ältere Chemiker (z. B. Blanchet) 175° als Siedepunkt nennen; auch Boiry fand, daß die Hauptmasse des Oels bei 175 bis 180° abdestilliert. Das Kajeputöl riecht ausgeprägt kampherartig; der Geschmack ist brennend. Erst in ziemlicher Verdünnung kann man den Geruch des Oels angenehm aromatisch und kampherartig nennen. Rohes Kajeputöl reagiert sauer, rektifiziertes neutral. Das reine Oel löst sich im gleichen Volumen von 90prozentigem Spiritus klar auf. Bei —25 bis —50° erstarrt Kajeputöl und schmilzt dann wieder bei —8°; es ist schwach linksdrehend (Boiry). An feuchter Luft färbt sich das Oel rötlich und nimmt saure Reaktion an.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Kajeputöl wurde zuerst von Blanchet untersucht. Derselbe fand, daß dem bei 175° siedendem Anteile des Oeles die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt. Danach beschäftigte sich M. Schmidt ausführlicher mit dem Oele (Journ. f. prakt. Chemie 82, 1861, S. 189). Das Oel (welches D = 0,926 bei 10° besaß und bei —25° erstarrte) wurde beim Erhitzen bis 120° trübe und gelblichbraun, während bei 175 bis 178° ungefähr ²/₃ abdestillierten. Das Destillat bildete eine klare farblose Flüssigkeit. Zwischen 178 und 250° gingen immer dunkler gefärbte Anteile über; die Fraktion von 240 bis 250° war dunkelgrün und undurchsichtig. Der Retortenrückstand war gering und enthielt Kohle und Kupfer. Näher untersucht wurde die Fraktion von 175 bis 178°, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{18}O$ entsprach. Das Kajeputenbihydrat, wie Schmidt diese Verbindung nannte, besitzt D = 0,903 bei 17°, siedet bei 175° und löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. An feuchter Luft nimmt es saure Reaktion an. Wird der Dampf der Verbindung über rotglühenden Natronkalk geleitet, so erhält man ein hellgelbes eigentümlich riechendes Oel von der Formel $C_{13}H_{24}O$ oder richtiger $C_{40}H_{73}O_3$ (79,895 Prozent C; 12,135 Prozent H; 7,97 Prozent O). Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Kajeputenhydrat in die krystallisierende Substanz $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. Läßt man zum kochenden Oele englische Schwefelsäure tropfen, so bildet sich das Hydrat $2C_{10}H_{16} + H_2O$, eine bei 170 bis 175° siedende Flüssigkeit. Durch Phosphorsäureanhydrid wird rektifiziertes Kajeputöl entwässert, wobei man drei Destillate erhält; 160 bis 165° farbloses, nach Hyacinthen riechendes, alkoholunlösliches Kajeputen, welches D = 0,85 bei 15° besitzt und ein flüssiges Chlorhydrat liefert; 176 bis 178° farbloses, minder angenehm riechendes, alkoholunlösliches Isokajeputen, welches D = 0,857 bei 16° hat und sich an der Luft gelb färbt; 310 bis 316° citronengelbes, blau fluoreszierendes, klebriges und alkoholunlösliches Parakajeputen, welches an der Luft unter Rotfärbung verharzt. Die beiden ersten Fraktionen entsprechen der Formel $C_{10}H_{16}$, das Parakajeputen dagegen der Formel $C_{20}H_{32}$. Wird kaltes Kajeputöl mit Chlorwasserstoff behandelt, so wird die Flüssigkeit violett und erstarrt schließlich zu Krystallen eines Dichlorhydrates $C_{10}H_{16}, 2HCl$, die

man am schönsten aus der weingeistigen Lösung des Oeles erhält. Die Krystalle schmelzen bei 55° und erstarren wieder bei 30°. Destilliert man sie, so geht bei 160° das Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}$,HCl über. Setzt man zu Kajeputöl Brom, so erhält man weiße fettglänzende Krystalle eines Tetrabromides $C_{10}H_{16}Br_4$, welches bei 60° schmilzt. — J. H. Gladstone nannte den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Kajeputöles Kajeputol (Chem. News. 24, 1871, p. 283) und wies denselben auch im Eukalyptusöl nach. — Wright konstatierte, daß der bei 176 bis 179° siedende Anteil des Kajeputöles aus Kajeputol $C_{10}H_{18}O$ besteht (Berliner Berichte 7, 1874, S. 598), welches sich mit Brom zu $C_{10}H_{18}OBr_2$ verbindet. Dieses Bromderivat zersetzt sich beim Erhitzen nach der Gleichung $C_{10}H_{18}OBr_2 = H_2O + 2HBr + C_{10}H_{14}$, so daß also Cymol abgespalten wird (Siedepunkt 176 bis 177°; Oxydationsprodukt reine Terephtalsäure). Auch bei Behandlung des Kajeputols mit Phosphorpentasulfid destilliert ein Gemisch von Terpen und Cymol ab. — Wie schon früher erwähnt (Seite 94), bewies alsdann O. Wallach (Liebigs Annalen 225, 1884, S. 314), daß die bei 170 bis 180° übergehende Hauptfraktion des Kajeputöles das Kajeputol enthält und dieses mit Cineol identisch ist. Den Kohlenwasserstoff aus Kajeputöl, das Kajeputen besitzt einen angenehmen Citronengeruch und liefert ein charakteristisches Tetrabromid; während seine sonstigen Eigenschaften mit denen des Limonens übereinstimmen, ist der Schmelzpunkt des Tetrabromids (nach Schmidt 60°) abweichend. — R. Voiry untersuchte ein Kajeputöl mit $D = 0{,}934$ bei 0°, welches bei —50° erstarrte (Bull. Soc. Chim. N. S. 50, 1888, p. 108). Zwischen 70 und 100° ging ein Gemisch von Aldehyden über, von denen Butylaldehyd und Valeriansäurealdehyd isoliert wurden. Gegen 155° destilliert wenig Terpen $C_{10}H_{16}$ ab, welches linksdrehend war und ein linksdrehendes krystallisiertes Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}$HCl lieferte, dessen Schmelzpunkt bei 127 bis 128° lag. Zwischen 175 bis 180° folgte die Hauptmasse (²/₃ vom Gewicht des Oeles), aus Kajeputol oder Cineol $C_{10}H_{18}O$ nebst geringen Mengen von Benzaldehyd bestehend. Die höher siedenden Anteile wurden unter 40 mm Druck abdestilliert. Bei 130 bis 140° geht Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ nebst wenig Essigsäureterpilenolester über, dessen Dichte 0,947 ist und welches mit Salzsäure ein bei 48° schmelzendes Terpendichlorhydrat $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ liefert. Die Auffindung des Terpilenols in einem Naturprodukte war bisher noch nicht gelungen. In den höchst siedenden Anteilen des Oeles endlich wurden die Essigsäure-, Butter- und Valeriansäureester des Terpinols, ferner Polyterpene (darunter wahrscheinlich Sesquiterpen) und verharzte Produkte aufgefunden. —

Faßt man alles über die Zusammensetzung des Kajeputöls gefundene zusammen, so ergibt sich, daß das Kajeputöl zu etwa 67 Prozent aus Cineol $C_{10}H_{18}O$ besteht und daß ferner ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 155°; festes bei 127 bis 128° schmelzendes Monochlorhydrat), sowie Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ darin vorhanden sind; endlich enthält es in geringem Betrage verschiedene Aldehyde, Ester und Polyterpene. Das Terpen läßt sich nicht identifizieren; das Terpilenol Voirys ist aber zweifellos identisch mit dem Terpineol Wallachs.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen des Kajeputöles sind im vorstehenden schon angeführt. Im einzelnen seien noch die folgenden nachgetragen. Das Kajeputöl (rektifiziertes) verwandelt Kalium in Kali ohne sich braun zu färben. Aetzkali wird zu 0,35 bis 0,41 und Jod zu 71 bis 151 Prozent absorbiert (Williams). Letzteres wird ohne heftigere Reaktion aufgenommen. Salzsäure färbt das Oel erst blaß bläulichrot, dann schmutzig rötlich, in der Wärme bräunlich. Schwefelsäure färbt das Oel bräunlichrot, sich selbst rotgelb. Alkoholische Kalilauge löst das Oel mit gelber, in der Wärme bräunlicher Farbe. Alle diese Reaktionen sind von schwächerer Färbung des Oeles begleitet, sobald dasselbe rektifiziert war.

Verfälschungen, Verwendung. Das Kajeputöl unterliegt starker Verfälschung. Früher kam sogar eine bloße Nachahmung als Kajeputöl in den Handel: grüngefärbte Lösung von Kampher in Rosmarinöl oder Mischung aus Terpentin-, Lavendel- und Traubenkrautöl. Auch heute noch wird das Oel mit Terpentin- und Rosmarinöl verschnitten.

Als einfaches Mittel, gewisse Verfälschungen des Oeles zu finden, gilt das Verhalten gegen Jod — Jod muß ohne Verpuffung aufgenommen werden — und Alkohol, worin sich das reine Oel klar löst. Ferner muß Kajeputöl ohne Rückstand verbrennen. —

Die Verwendung des Oels ist zur Zeit nicht mehr sehr bedeutend. Es wirkt flüchtig reizend, erregend und beruhigend und wurde innerlich, wie äußerlich verwendet. Das medizinisch benutzte Oel muß kupferfrei sein. Hauptanwendung fand das Oel bei Nervenleiden und Paralysen, bei Zahnschmerz und Augenleiden, ja gegen Cholera. Neuerdings ist es von W. West zu histologischen Zwecken an Stelle von Nelkenöl warm empfohlen worden; es soll schneller in die Schnittflächen eintreten und später vom Kanadabalsam leichter aufgenommen werden (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451). Auch zur Cineolgewinnung ist Kajeputöl brauchbar.

### 120. Das Chekenblätteröl.

Myrtus Cheken oder Eugenia Cheken ist ein in Chile einheimischer immergrüner Strauch aus der Familie der Myrtaceen, dessen Blätter medizinische Anwendung (bei Bronchialkatarrh) finden. Die Blätter enthalten nach J. W. England (1883) 2 Prozent, nach Höhn (1883) 3,7 Prozent eines ätherischen Oeles. Schimmel & Komp. erhielten nur 1 Prozent Oel, welches von F. Weiß näher untersucht worden ist (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397. — Rep. S. 202, 248). Das Oel hat hellgelbe bis grünliche Farbe und hält im Geruche die Mitte zwischen spanischem und korsikanischem Myrtenöl. Es besteht aus 75 Prozent Pinen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkte 156 bis 157° und 25 Prozent Cineol $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkte 176°. Der höher siedende Anteil (ungefähr 10 Prozent, — es liegt offenbar ein Druckfehler vor), welcher bei 220 bis 280° übergeht, ist noch nicht näher untersucht. Außer zu medizinischen würde sich das Oel auch zu Parfümeriezwecken eignen, falls es billig genug beschafft werden könnte. Unter dem Namen Chekan oder Chequan sind die Blätter in Chile schon lange bekannt und als Adstringens bewährt. Der ausgepreßte Saft der Aeste dient als Augenheilmittel; eine Rindenabkochung gegen Dysenterie (Cemik. Ztg. 9. 1885, S. 1319).

### 121. Das Nelkenpfeffer- oder Pimentöl.

Oleum Pimentae. Essence de Piment ou de Tout-Epice. Pimento oil, Alespice oil.

Abstammung, Gewinnung. Die reifen Früchte von Eugenia Pimenta Decand. = Myrtus Pimenta L. (Familie der Myrtaceen) gehen in den Handel unter dem Namen Piment, Nelkenpfeffer oder Modegewürz. Sie sind körnerförmig und liefern das bessere Pimentöl. Aehnlich, aber nicht so fein riecht das aus den Blättern des Baums erhaltene Oel. Endlich destilliert man in London, vielleicht schon in Indien aus Pimentabfällen eine billige Oelsorte. Die beste Sorte Piment stammt aus Jamaika (fructus Amomi), Barbados, Kuba und anderen westindischen Inseln. Von ihm unterscheidet man nach Piesse noch den Tabaskopiment (mexikanischer, spanischer Piment), welcher aus Mexiko, Yucatan und Cumana exportiert wird; er stammt von Myrtus acris, nach Seubert von Myrtus Tobasco W., und ist schwächer aromatisch. Der Kronpiment rührt von Myrtus pimentoïdes Nees j. her; endlich wird unter piment in Frankreich oft der Kayennepfeffer verstanden. Behufs Gewinnung des Oels wird der Nelkenpfeffer zerkleinert, ja gepulvert und mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat ist zunächst milchig trübe, klärt sich aber alsbald und scheidet am Boden ein Oel aus. Die Ausbeute beträgt nach Bowerbank 1 bis 4 Prozent,

nach Raybaud wenig über 1 Prozent, nach Braconot 1,9 Prozent, nach Jahn 2,34 und nach Schimmel 3,5 Prozent. Die Angaben von Bonastre (5 bis 10 Prozent) dürften zu hoch sein, doch führt Piesse ebenfalls 6 Prozent Ausbeute an.

Physikalische Eigenschaften. Das Pimentöl gleicht dem Nelkenöl; es ist farblos bis schwach geblich, riecht wie Nelkenöl und besitzt einen scharfen, brennenden Geschmack. Seine Dichte beträgt nach Gladstone 1,0374 bei 10°, nach Oeser 1,03 bei 8°, nach G. M. Beringer (Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 283) 1,0485 bis 1,0525 bei 15,5°. Es ist dickflüssig und bricht das Licht stark.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach L. G. Bowerbank (Bull. Soc. d'Enc. 61, 1862, p. 43) besteht das Oel aus zwei Anteilen. Wird es mit Kali destilliert, so geht der leichtere Anteil über, welcher dem Gewürznelkenöl sehr ähnlich, leichter als Wasser und durch Salpetersäure unter Rotfärbung oxydierbar ist. Der Rückstand von der Destillation liefert noch Zusatz von Schwefelsäure bei abermaligem Destillieren ein schweres Oel, welches aus Pimentsäure besteht, mit Alkali krystallisierende Salze liefert und durch Salpetersäure stark rot gefärbt wird. Die Salze färben sich mit Eisenchlorid blau oder grün. — Die ausführlichste Untersuchung des Pimentöles rührt von C. Oeser her (Liebigs Annalen 131, 1864, S. 277). Derselbe fand, daß das Oel sich beim Vermischen mit konzentrierter Kalilauge erwärmt und die Mischung in der Wärme nach dem Verdünnen mit Wasser sich in ein oben aufschwimmendes indifferentes Oel und eine Lösung trennt. Das abgehobene, getrocknete und rektifizierte Oel siedet bei 255° und hat D = 0,98 bei 8°, ist farblos, wenig dünnflüssig, schwach linksdrehend und riecht nach Terpentinöl. Dieses Oel besteht aus dem Kohlenwasserstoff des Nelkenöles, wahrscheinlich einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Der in Kalilauge gelöste Teil des Nelkenöles macht nur $^1/_3$ des ganzen Oeles aus und wurde nach Ansäuerung mit Schwefelsäure durch Destillation gewonnen. Das Destillat bildete ein angenehm aromatisch riechendes farbloses Oel, welches sauer reagierte, bei 251° kochte und D = 1,06 bei 8° besaß. Die Zusammensetzung war die der Nelkensäure oder des Eugenols $C_{10}H_{12}O_2$. — Nach J. H. Gladstone (Chem. News 24, 1871, p. 283) siedet der größte Teil des Pimentöles bei 243°; das Destillat besitzt D = 1,0436 bei 12,5° und löst sich völlig in Kalilauge; es scheint Eugensäure = Eugenol zu sein. Diese allerdings nicht sehr genauen Angaben stehen zum Teil mit denen von Oeser in Widerspruch, da letzterer überwiegend Sesquiterpen in dem Oele fand.

Legen wir die Angaben Oesers zu Grunde, so ergibt sich, daß Pimentöl aus 67 Prozent Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ und 33 Prozent Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ besteht. Nach Stohmann enthält es allerdings 50 bis 70 Prozent Eugenol und 50 bis 30 Prozent Sesquiterpen.

Beim Schütteln mit Ammoniak bleibt Pimentöl ungelöst und ungeändert, wenn es frisch war, verwandelt sich dagegen teilweise oder ganz in eine gelbgefärbte Krystallmasse, wenn es alt war (Mierzinski). Nach A. Ihl (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 264) liefert Pimentöl mit alkoholischer Phloroglucinlösung und Salzsäure eine rosenrote Färbung und wird durch Kochen mit Resorcin schmutzig violett. Alkoholische Anilinsulfatlösung färbt auf Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure das Oel gelb, am stärksten beim Erwärmen, α-Naphtylamin orangegelb. Versetzt man 3 Tropfen Pimentöl mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, läßt eine halbe Stunde stehen und gibt dann 3 ccm Alkohol von 50 Prozent zu, so löst sich das gebildete braune Harz beim Kochen mit schön rotbrauner Farbe (G. M. Beringer).

Verwendung. Das Pimentöl kann fast gänzlich an Stelle von Nelkenöl benutzt werden. Nur in der Parfümerie ist es seines minder feinen Geruchs wegen nicht gleichwertig. 100 g Oel in 5 l rektifiziertem Weingeist gelöst bilden die Pimentessenz, welche sich zu billigen Wohlgerüchen empfiehlt (Piesse).

## 122. Das Bayöl.

Abstammung, Gewinnung. Das Bayöl wurde zuerst 1878 in Deutschland eingeführt. Es wird auf St. Thomas durch Destillation der frischen Blätter von Pimenta acris W. gewonnen, in gleicher Güte aber auch aus den getrockneten Blättern des Baums im Inlande dargestellt (Schimmel & Komp. Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419). Pimenta acris Wight = Myrcia acris D. C. ist eine Myrtacee, welche auf den westindischen Inseln wächst. Beeren wie Blätter sind stark aromatisch; aber fast nur aus den Blättern gewinnt man das Oel und zwar durch Dampfdestillation.

Physikalische Eigenschaften. Das Bayöl ist dünnflüssig und dunkelgelb bis braun gefärbt; es besitzt einen angenehmen Geruch, der an Nelken erinnert. Seine Dichte beträgt nach Mittmann 0,97 bei 15°, nach G. M. Beringer (Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 283) 0,9672 bis 0,9828 bei 15,5°, was von Schimmel & Komp. bestätigt wird, während das Arzneibuch der Vereinigten Staaten fälschlich D = 1,04 vorschreibt (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 449. — 12, 1888, S. 1345). Das Bayöl besitzt einen scharfen Geschmack und löst sich leicht in Aether, Petroleumäther und Chloroform. Dagegen ist es im gleichen Volumen absoluten Alkohol nicht vollständig löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Bayöl erstarrt beim Vermischen mit alkoholischer Kalilauge zu einem Krystallbrei; ebenso bildet es eine halbfeste Masse, wenn man das gleiche Volumen einer starken Pottaschelösung einmischt. Vermischt man in einem engen Probierröhrchen 3 Tropfen Bayöl mit 3 Tropfen reiner konzentrierten Schwefelsäure und stellt das Gemisch eine halbe Stunde bei Seite, bis völlige Verharzung eingetreten ist, so färbt der Rückstand 3 ccm Alkohol von 50 Prozent, mit denen man ihn allmählich bis zum Kochen erhitzt, gar nicht oder höchstens leicht braun (Piment- und Nelkenöl geben bei gleicher Behandlung rote Färbungen). Das Bayöl reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Die einzige Untersuchung des Oeles mit Bezug auf seine Zusammensetzung rührt von O. Mittmann her (Chem. Centralbl. 60, 2. Bd., 1889, S. 289). Die Fraktion von 160 bis 185° enthielt Pinen und wahrscheinlich auch Dipenten; Sie machte 60 bis 70 Prozent vom Oele aus. Die Fraktion von 240 bis 250° (etwa 30 bis 40 Prozent) bestand aus Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ und geringen Mengen vom Methyläther des Eugenols $C_{11}H_{15}O_2 = C_6H_3(OCH_3)_2 — CH_2 — CH = CH_2$. In der dritten Fraktion waren vermutlich Diterpen $C_{20}H_{32}$ und Polyterpene enthalten.

Die wesentlichen Bestandteile des Bayöls sind also Pinen und Dipenten (60 bis 70 Prozent) und Eugenol (40 bis 30 Prozent).

Verwendung. Das Bayöl dient in Nordamerika als Mittel gegen Kopf- und Zahnschmerz, zum Aussprengen in Krankenzimmern, und hauptsächlich in Form des Bayrums als Kopfwaschmittel. Letzteres ist eine spirituöse Lösung von Bay-, süßem Pomeranzen- und Pimentöl (16 : 1 : 1 in 1000 Sprit und 782 Wasser; vergl. Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1306).

## 123. Das Myrtenöl.

Essence de Myrte. Myrtle oil.

Abstammung, Gewinnung. Die gemeine Myrte (Myrtus communis L.) ist in Südeuropa heimisch. Ihre Blätter waren früher als aromatisch bitteres Heilmittel im Gebrauch. Aus ihnen kann man durch Destillation mit Wasser ein sehr wohlriechendes ätherisches Oel erhalten. Der Ertrag wird zu 0,31 Prozent angegeben. Das feinste Myrtenöl ist das korsikanische, gut ist auch das spanische, minder empfehlenswert das französische (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450).

Physikalische Eigenschaften. Das Myrtenöl ist nach E. Jahns (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 79) hellgelb, mit D = 0,91 bei 16° und stark rechtsdrehend. Es beginnt bei 160° zu sieden und ist bis 240° zu 80 Prozent abdestilliert. Nach Gladstone ist die Dichte 0,8911 bei 15,5°, der Siedepunkt 163°. Der Geruch ist höchst angenehm aromatisch.

Chemische Eigenschaften.

Nach J. H. Gladstone (Jahresb. der Chemie 1863, S. 545) besteht das Myrtenöl zu 75 Prozent aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkte 160 bis 170°. Aus dem rotbraunen Destillationsrückstand soll sich Schwefelwasserstoff entwickeln. Nach E. Jahns (1889) enthält Myrtenöl ein bei 158 bis 160° siedendes rechtsdrehendes Terpen, welches wahrscheinlich Rechtspinen ist; ferner bei 176° siedendes Cyneol und endlich, wie es scheint, noch in geringer Menge einen Kampher $C_{10}H_{16}O$.

Verwendung. Das Myrtenöl hat erst wieder einige Bedeutung gewonnen, seit Schimmel & Komp. in Leipzig daraus den bei 160 bis 180° siedenden Anteil als Myrtol in den Handel bringen. Myrtol leistet bei gewissen Bronchialkatarrhen, bei Katarrhen Schwindsüchtiger und bei Blasenaffektionen gute Dienste und ist ein starkes Desinfiziens. Nach Bräutigam und Nowack ist allerdings Myrtol keineswegs ein Körper von der allgemeinen antiparasitären Kraft z. B. der Salicylsäure; dagegen steht es in therapeutischer Hinsicht obenan, wenn es gilt, die Lunge zu desinfizieren. Da es nämlich als ätherisches Oel hauptsächlich durch die Lunge ausgeschieden wird, so kann es hier mehr als andere Mittel antizymotische und desodorisierende Kraft entfalten. Auch wird Myrtol in Dosen von 0,15 g (4 bis 10 mal täglich in Kapseln) mit Erfolg gegen Bandwurm angewendet. Jahns bezeichnet das Myrtol als rektifiziertes Myrtenöl und weist nach, daß es ein Gemisch aus Rechtspinen und Cineol ist. Letzterem kommt zweifellos die Wirksamkeit zu, daher sich statt des Myrtols reines Cineol, vielleicht im Gemisch mit Terpentinöl wird verwenden lassen. Auch in der Parfümerie wird neuerdings feinstes Myrtenöl vielfach zur Herstellung von Spezialitäten benutzt (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 546. — 13, 1889, S. 451, 1358 (14, 1890, Rep. S. 140). Was man früher und auch wohl jetzt noch als Myrtenessenz verkauft, ist meist ein Gemisch verschiedener ätherischer Oele und Essenzen. In Frankreich stellt man auch ein Myrtenblütenwasser (Eau d'anges) aus den Blüten der Myrte in derselben Weise wie Rosenwasser her (Hirzel, Piesse).

## 124. Das Eukalyptusöl.

Essence d'Eucalypte, Eucalyptus oil.

Abstammung, Gewinnung. Die zur Familie der Myrtaceen gehörigen Eukalyptusarten, deren es etwa 130 bis 150 gibt, sind in vielfacher Hinsicht interessant und wertvoll. So war schon längst das neuholländische Kino im Handel, welches von Eucalyptus resinifera Sm. stammt, während E. robusta Sm. und E. gigantea Hook. fil. das dichte rote neuholländische Mahagoniholz liefern. Neuerdings hat man dem in den Blättern der wichtigen und schönen Eukalyptusbäume enthaltenen ätherischen Oele größere Beachtung geschenkt und dasselbe aus einer ganzen Reihe von Arten dargestellt, welche in Australien, Afrika und Kalifornien wachsen, zum Teil auch in Italien kultiviert werden. Obenan der Wichtigkeit nach stehen Eucalyptus globulus Labill., der Fieberbaum, und E. amygdalina L., der australische Eukalyptus (Seubert). Aus Viktoria wird weiter Oel von E. odorata geliefert (Polyt. Centralbl. 29, 1863, S. 1312 u. a. a. O.), aus Algier solches von E rostrata. Die Zahl der Eukalyptusarten, aus deren Blättern Oel gewonnen worden ist, läßt sich beträchtlich vermehren; doch sind hier zunächst die beiden wichtigsten Eukalyptusöle (aus E. globulus und E. amygdalina) zu besprechen, worauf einige der übrigen Oele im Anhange Erwähnung finden werden. — Das Oel erhält man durch Destillation der Blätter mit Wasserdämpfen. Neuerdings führt die Firma Schimmel & Komp. in Leipzig aus Südfrankreich und Afrika Blätter ein und gewinnt hieraus das Oel (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 546). Nach Adrian beträgt die Ausbeute aus Blättern von E. globulus im südlichen Frankreich 0,4 bis 0,7 Prozent flüchtiges Oel, nach Cloëz aus frischen guten Blättern 2,75 Prozent.

Gewöhnliches Eukalyptusöl (von Eucalyptus globulus L.). Die Pflanze ist in Tasmanien heimisch, wird aber auch vielfach im südwestlichen Europa gepflanzt. Nach S. Cloëz (Liebigs Annalen 154, 1870, S. 372) gaben frische Blätter junger, in Paris gewachsener und vom Frost betroffener Eukalyptuspflanzen bei der Destillation 2,75 Prozent, während trockene Blätter von Bäumen in Hyères 6 Prozent, fünf Jahre lang aufbewahrte aus Melbourne stammende Blätter nur 1,5 Prozent Oel lieferten. Das Oel war sehr dünnflüssig, kaum gefärbt und von kampherähnlichem Geruche. Es begann bei 170° zu sieden, worauf das Thermometer bis 175° stieg und hierbei stehen blieb bis ungefähr die Hälfte des Oels abdestilliert war; ein zweiter Anteil geht bei 188 bis 190°, eine geringe Menge erst oberhalb 200° über. E. Jahns fand für Oel von E. globulus (bei Trommsdorf in Erfurt hergestellt) D = 0,921 bei 15° (Berliner Berichte 17, 1884, S. 2941); etwa ¾ des Oels ging bei 170 bis 180° über. Ein von R. Voiry untersuchtes Oel (Bull. Soc. Chim. N. S. 50, 1888, p. 106) war gelblichgrün und besaß einen unangenehmen Geruch. Es zeigte für 1 dm Länge der Flüssigkeitssäule eine Drehung von + 4° 24′ und besaß D = 0,934 bei 0°. Bei — 50° erstarrte es krystallinisch und schmolz dann bei — 10° wieder. Nach Schimmel & Komp. ist der Ertrag aus trocknen Blättern 3 Prozent und die Dichte der wichtigsten Handelssorten 0,915 bis 0,925 und das Rechtsdrehungsvermögen sehr verschieden, je nach der Herkunft (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 546). R. Williams führt D = 0,888 bis 0,91 bei 15,55° und den Siedepunkt 175,6 bis 176,7° an (Chem. News 60, 1889, p. 175). P. M. Squiru (Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep. S. 295) fand D = 0,904 bis 0,921 und die Drehung + 4 bis + 17°.

Was die chemische Zusammensetzung des Eukalyptusöles von Eucalyptus globulus L. angeht, so rühren die ersten darauf bezüglichen Angaben von S. Cloëz her (loc. cit.). Das Destillat von 170 bis 178° bildet im rektifizierten Zustande eine farblose, sehr bewegliche, bei 175° siedende Flüssigkeit mit D = 0,905 bei 8° und $[\alpha]_D = + 10{,}42°$ (für 100 mm). Dieselbe besteht aus Eukalyptol $C_{12}H_{20}O$. Sie ist auch bei — 18° noch flüssig; ihre Dämpfe im Gemische mit Luft schmecken angenehm erfrischend. In Wasser ist Eukalyptol wenig, vollständig in Weingeist löslich. Die stark verdünnte alkoholische Lösung riecht rosenähnlich. Salpetersäure verwandelt das Eukalyptol allmählich in eine krystallisierende Substanz, während Schwefelsäure schwarzfärbend wirkt. Phosphorsäureanhydrid spaltet aus dem Eukalyptol einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ (Eukalypten) ab. Bei 0° absorbiert Eukalyptol große Massen Chlorwasserstoff und bildet damit eine Krystallmasse, welche aber nach und nach Säuredämpfe entweichen läßt und sich verflüssigt; hierbei scheidet sich ein Oel, wahrscheinlich Eukalypten, aus. Durch A. Faust und J. Homeyer (Berliner Berichte 7, 1874, S. 63, 1429) wurde die Behauptung aufgestellt, das Eukalyptol von Cloëz sei nur ein Gemisch aus Terpen und Cymol (etwa 70 bis 80 Prozent Terpen mit 30 bis 20 Prozent Cymol); weiter fanden sie in dem bei 156° übergehenden Anteil ein bei 150 bis 151° siedendes Terpen (sehr geringe Mengen) und in der Fraktion von 216 bis 218° einen Kampher $C_{10}H_{14}O$, welcher zum Cymol in Beziehung steht. Den Hauptbestandteil des Oeles (90 Prozent) soll aber das Gemisch aus Cymol und bei 172 bis 175° siedendem Terpen ausmachen. Diesen Untersuchungsresultaten ist nach Jahns kein besonderer Wert beizulegen, zumal nicht zweifellos bewiesen ist, daß wirklich Oel von E. globulus vorlag. Dagegen hat E. Jahns (siehe oben) ein echtes Oel gehabt und folgende Untersuchungsergebnisse erhalten. Bei 170 bis 180° gingen 75 Prozent des Oeles über; der höher siedende Rückstand enthielt oxydierte Terpene und Spuren eines Phenols; in den ersten übergehenden Wassertropfen war etwas Ameisensäure enthalten. Das Destillat von 170 bis 180° war identisch mit dem im Handel zu habenden Eucalyptol puris., aber wie letzteres kein einheitlicher Körper. Es wurde stark gekühlt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bis krystallinisches Erstarren eintrat. Die Krystalle wurden abgepreßt und mit Wasser zersetzt, worauf sich das Eukalyptol ausschied. Letzteres wurde gereinigt und zeigte im reinen Zustande D = 0,923 bei 16°, kochte bei 176 bis 177°, war optisch inaktiv und roch nach Kampher. Es besaß die Formel $C_{10}H_{18}O$ und war identisch mit Cineol. Wahrscheinlich ist dem Cineol im rohen Eukalyptol noch ein niedriger siedender Kohlenwasserstoff von höherem Kohlenstoff-, aber gleichem Wasserstoffgehalt beigemischt. O. Wallach stellte weiter fest (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 288), daß bis 270° erhitztes Eukalyptusöl in der Fraktion 180° Dipenten enthält. Nach Adrian (Chemik. Ztg. 11, 1887, Rep. S. 135) gehen bei der Fraktionierung des Destillates von 170 bis 175° etwas unter 170° etwa 6 Prozent einer sehr angenehm riechenden Flüssigkeit über, deren Geruch an Baldriansäurealdehyd erinnert. Der bei 175° siedende Anteil ist das Eukalyptol, für welches Adrian als Zusammensetzung ein Gemisch aus Terpen und Cymol angibt. Nach Schimmel & Komp. schwankt der Gehalt des Oeles an Eukalyptol zwischen 50 und 70 Prozent. Bei Beginn der Destillation der Blätter treten Aldehyde der Fettsäuren auf (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 546). Nach R. Voiry (1888, siehe oben) geht bei der Fraktionierung des Oeles zunächst zwischen 70 und 100° eine unangenehm durchdringend riechende Flüssigkeit über, welche Butter- und Valeriansäurealdehyd enthält. Bei 158 bis 160° folgt sodann ein rechtsdrehendes Terpen $C_{10}H_{16}$ mit D = 0,88 bei 0° und $[\alpha]_D = + 40°$, welches ein krystallisiertes rechtsdrehendes Monochlorhydrat liefert, also wohl Rechtspinen ist. Bei 175 bis 180° folgt die Hauptmasse, das Eukalyptol $C_{10}H_{18}O$, welches bei — 20° krystallisiert, es ist flüssig und riecht gleichzeitig pfefferminz- und kampherartig; seine Dichte ist 0,94. Destilliert man von 180° an, unter vermindertem Drucke weiter, so erhält man noch Terpilenol, Ester desselben, Polyterpene und eine leicht zersetzliche Schwefelverbindung (?). Was G. Bouchardat und R. Voiry weiter im gleichen Jahre (1888) über „künstliche Darstellung des Eukalyptols veröffentlicht haben, ist teils lange bekannt, teils nicht richtig, so daß über diese flüchtige Arbeit nicht berichtet zu werden braucht. Dagegen hat O. Wallach (Liebigs Annalen 246, 1888, S. 283) konstatiert, daß der gegen 165° siedende Anteil des Oeles stark rechtsdrehend ist und vorzugsweise Rechtspinen enthält. —

Es steht somit fest, daß das Eukalyptusöl von Eucalyptus globulus L. 50 bis 70 Prozent Cineol (Eukalyptol) $C_{10}H_{18}O$, ferner Rechtspinen $C_{10}H_{16}$ und in geringerem Betrage Aldehyde von Fettsäuren enthält. — Von chemischen Reaktionen des Oels sind die meisten schon erwähnt. Angeführt sei noch, daß Eukalyptusöl das Jod ohne Verpuffung löst, und zwar nach Williams zu 61,68 bis 110,65 Prozent; ebenso absorbiert es 0,35 bis 0,52 Prozent Aetzkali. — Die Verwendung des Oels von E. globulus ist vorwiegend medizinisch, doch auch zu Parfümeriezwecken. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist das Oel offizinell und dient hauptsächlich gegen asthmatische Leiden. Auch ist dasselbe ein vorzügliches Antiseptikum, besser als Karbolsäure (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419). Auch bei Krankheiten der Atmungsorgane, bei Lungenschwindsucht u. dergl. m. ist das Oel mit Erfolg angewendet worden. Da es nach Terpentinöl und Kampher riecht, hat es als Riechstoff keine große Bedeutung; doch wird es als Geruchsgrundlage für zusammengesetzte Seifenparfüms benutzt (Piesse). Die Hauptmasse des Oels kommt aus Algier und Kalifornien; mit diesen Oelen gleichwertig ist das aus Eukalyptusblättern von Schimmel & Komp. bereitete Oel. —

Neuerdings wird von der Downie B. I. P. Co. ein kalifornisches Eukalyptusöl in den Handel gebracht, welches ein Abfallprodukt bei der Herstellung eines Antikesselsteinmittels (!) aus den Blättern von Eucalyptus globulus sein soll. Das Oel ist sehr reich an Eukalyptol, von starkem Geruch und lichtgelber Farbe. Es besitzt D = 0,915, löst sich leicht im gleichen Volumen Alkohol auf, reagiert neutral und verflüchtigt sich rückstandslos. Das Oel soll zu medizinischen Zwecken sehr geeignet sein (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 204).

Australisches Eukalyptusöl (von Eucalyptus amygdalina L.). Das australische Eukalyptusöl ist hellgelb und dünnflüssig; es besitzt einen durchdringenden, etwas an Citrone erinnernden Geruch und anfangs milde kühlenden, später bitteren Geschmack. Seine Dichte beträgt 0,881 bei 15°, nach Squirn 0,874 bis 0,897, während sein Siedepunkt bei 165 bis 188° liegt. An der Luft verharzt es; bei — 18° scheidet es ein Stearopten aus, welches bei — 3° wieder schmilzt (Stohmann). Nach A. Oppenheim und S. Pfaff (Berliner Berichte 7, 1874, S. 626) stammt das australische Eukalyptusöl außer von E. amygdalina oft auch von E. odorata. Das importierte Oel siedet zwischen 159 und 250°, geht aber hauptsächlich zwischen 174 und 178° über. Squirn führt die Drehung zu — 24 bis — 38, mitunter bis — 120° an.

Das Oel verharzt sehr leicht und kann durch Kalilauge vom Harze befreit werden; in solcher Weise gereinigtes Oel siedet bei 172 bis 175° und besteht aus Eukalypten $C_{10}H_{16}$, welches kein festes Chlorhydrat liefert, durch Jod aber in Cymol übergeführt wird. Nach C. T. Kingzett (Chem. News. 40, 1879, p. 183) geben die Blätter von E. amygdalina 3 bis 6 Prozent eines praktisch gewonnenen mit Terpentinöl identischen flüchtigen Oeles. In Berührung mit Wasser und Luft liefert das australische Eukalyptusöl Wasserstoffsuperoxyd und Kampherabkömmlinge; ersteres wirkt oxydierend, letztere antiseptisch, woraus sich Heilwirkung des Oeles, wie der günstige Einfluß des Aufenthaltes in Eukalyptuswäldern erklären sollen. Nach E. Jahns (Chem. Centralbl. [3] 16, 1885, S. 188) gibt australisches Eukalyptusöl im Gegensatze zum gewöhnlichen die charakteristische Bromreaktion nicht: d. h. wenn man ein Reagensglas innerlich mit dem Oele ausschwenkt, und hierauf Bromdämpfe einleitet, scheiden sich an den Wänden keine gelben Krystalle aus. Bei der Verwendung des Eukalyptusöles zu Heilzwecken spielt wahrscheinlich das Terpen des Oels als Sauerstoff- oder Ozonträger die Hauptrolle. Nach Schimmel & Komp. ist das australische Eukalyptusöl arm an Eukalyptol oder frei davon,

wenigstens ließ sich nach der gewöhnlichen Methode der Cineolgewinnung solches aus dem Oele nicht abscheiden (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419, 1323. — 11, 1887, S. 450). Dies bestätigen auch O. Wallach und E. Gildemeister (Liebigs Annalen 246, 1888, S. 278). Das von ihnen untersuchte australische Oel besaß D = 0,888 bei 18° und war linksdrehend. Die Destillation verlief für die Hauptmasse des Oeles zwischen 165 und 180°; hauptsächlich die Fraktion 175 bis 177° mußte etwa vorhandenes Cineol enthalten und paßte auch den Ergebnissen der Analyse nach am besten zur Formel $C_{10}H_{18}O$. Als jedoch die in Petroleumäther gelöste Fraktion mit Chlorwasserstoff behandelt wurde fand keinerlei Krystallausscheidung statt. Andrerseits lieferte die Fraktion bei Behandlung mit übermangansaurem Kalium Cineolsäure. Schließlich gelang die Abscheidung des Cineols aus der um 176° siedenden Fraktion des ätherischen Oeles durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die Lösung in Petroleumäther bei gleichzeitiger Kühlung; es schied sich die bei 56 bis 57° schmelzende krystallinische Verbindung $C_{10}H_{18}O\,HBr$ ab, welche bei Destillation mit Wasserdampf in Bromwasserstoff und Cineol zerfiel. In den bis 175° siedenden Anteilen des Oeles war dagegen leicht Phellandren $C_{10}H_{16}$ nachzuweisen, und zwar linksdrehendes (soll mitunter fehlen).

Somit sind als Hauptbestandteile des australischen Eukalyptusöls Cineol und Phellandren zu nennen. Das australische Eukalyptusöl ist jedoch, wie es scheint, ärmer an Cineol, als das von E. globulus stammende; auch gilt es für minder fein, als letzteres, und wird weniger gekauft und verwendet. Es kann als ordinäres durchdringendes Seifenparfüm dienen; ferner als Mittel gegen Ungeziefer, da es Insekten tötet (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323).

Andere Eukalyptusöle. Die folgenden Angaben über Eukalyptusöle anderer Abstammung sind teilweise ziemlich ungenügend, insbesondere deshalb, weil es nicht möglich war, festzustellen, ob nicht unter den zahlreichen aufgeführten Namen sich solche befinden, welche für dieselbe Pflanze gelten. Eine größere Anzahl der Mitteilungen stammt von F. v. Müller und Bosisto (1878, Husemann); andere sind von Schimmel & Komp. in ihren Jahresberichten wiedergegeben, so namentlich die von C. Th. Staiger herrührenden (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 546, 1380. — 13, 1889, S. 451, 1358. — Bericht Okt. 1890).

Eucalyptus oleosa: Dünnes, blaßgelbes Oel von kampherartigem Geruche und pfefferminzähnlichem Geschmacke. D = 0,917; Siedepunkt 149 bis 177°. Nach Gladstone (1863) dem Kajeputöl ähnlich.

Eucalyptus sideroxylon: Hellgelbes Oel, dem vorigen gleichend; D = 0,918, Siedepunkt 152 bis 175°.

Eucalyptus corymbosa: Farbloses Oel, welches nach Rosen und Citronen riecht. D = 0,881.

Eucalyptus obliqua: Rötlichgelb, von mildem Geruche. D = 0,899; Siedepunkt 171 bis 195°; bei —18° sich trübend.

Eucalyptus fissilis: Rötlichgelb, von mildem Geruche. D = 0,903; Siedepunkt 177 bis 196°.

Eucalyptus odorata: Blaßgrünlichgelbes Oel mit D = 0,899 bis 0,922. Ist nach Schimmel & Komp. billiger, als das Oel von E. amygdalina und dabei reicher an Cineol, so daß es viel zur Gewinnung des letzteren benutzt wird. Es gleicht übrigens dem australischen Eukalyptusöl.

Eucalyptus longifolia: Dickliches, stark nach Kampher riechendes Oel mit D = 0,94 und dem sehr hohen Siedepunkte 194 bis 215°.

Eucalyptus rostrata: Blaßgelb, durch sehr niedrigen Siedepunkt von 131 bis 181° ausgezeichnet. D = 0,918 bis 0,921.

Eucalyptus viminalis: Sehr unangenehm riechend, schon bei 159 bis 182° siedendes Oel mit D = 0,918 bis 0,921.

Eucalyptus resinifera Sm. Die Mutterpflanze des neuholländischen Kino. Das Oel der Pflanze besteht vorwiegend aus einem nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoff. (Vergl. Gladstone, Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545).

Eucalyptus Bayleyana: D = 0,94; Siedepunkt 160 bis 185°. Enthält etwa 30 Prozent Cineol und 70 Prozent Terpen (wahrscheinlich Rechtspinen).

Eucalyptus microcorys: D = 0,935; Siedepunkt 160 bis 200°. Zusammensetzung wie bei dem vorigen Oele.

Eucalyptus dumosa: Das Oel ist sehr reich an Cineol.

Eucalyptus dealbata: D = 0,885. Siedepunkt 206 bis 216°. Angenehmer melissenartiger Geruch, terpenfrei. Enthält ein Keton $C_{10}H_{18}O$ von melissenartigem Geruche und einen Alkohol ($C_{10}H_{18}O$?), der nach Geranium riecht.

Eucalyptus maculata: D = 0,9; Siedepunkt 210 bis 220°. Sonst dem vorigen Oele gleich.

Eucalyptus maculata var. citriodora Hérit, Schönminzöl (Essence de Gommier à Odeur de Citron; Lemon scented Gumtree-oil). Die Blätter dieser Pflanze entwickeln beim Zerreiben zwischen den Fingern einen an Citrone, Melisse und Citronella erinnernden lieblichen Geruch. Die getrockneten Blätter teilen diesen Geruch der Wäsche, den Kleidern u. s. w. mit, wenn man sie dazwischen legt. Durch Norie wurde aus diesen Blättern zuerst durch Destillation mit Wasser das Oel gewonnen. Der Ertrag machte 0,7 bis 1,7 Prozent aus. Das Oel war völlig farblos (Hirzel, Piesse). Nach Staiger besitzt es D = 0,905, den Siedepunkt 209 bis 220° und ist den beiden voraus erwähnten Oelen gleich zusammengesetzt. Nach Schimmel & Komp. ist der Hauptbestandteil ein bei 205 bis 210° siedendes Keton, vielleicht ein Aldehyd, identisch mit dem Keton oder Aldehyd aus Citronellaöl, welchem nach Kremers die Formel $C_7H_{14}O$, nach der genannten Firma dagegen $C_7H_{12}O$ zukommt. Der Körper wird von der Leipziger Firma Citronellon genannt. Durch J. Timbury in Gladstone (Queensland, Austr.) wird Euc. citriodora aus dem Port-Curtis-Distrikt im großen auf Oel verarbeitet. Der Apparat faßt etwa 100 kg und ist im stande täglich 0,5 t Blätter zu bewältigen. Das Oel hat D = 0,873 bei 15° und besteht zu 75 Prozent aus Citronellon; Cineol fehlt (Schimmel & Komp., Bericht April und Oktober 1890).

Eucalyptus Staigeriana: D = 0,88; Siedepunkt 170 bis 230°. Besitzt intensiven Citronen- und Verbenageruch und enthält ein Keton ($C_{10}H_{16}O$?) von starkem reinem Citronengeruch, sowie beträchtliche Mengen eines Terpens.

Eucalyptus Backhousia = Backhousia citriodora: D = 0,9; Siedepunkt 223 bis 233°. Das Oel gleicht nach Staiger dem vorigen, enthält aber nur wenig Terpen. Nach Schimmel & Komp. ist der ketonartige Körper (Siedepunkt 222 bis 227°) nur schwer zu reinigen, da er nicht unzersetzt destilliert und sehr leicht verharzt; doch scheint ihm die Formel $C_{10}H_{16}O$ zuzukommen; er wird Citral genannt, besitzt intensiven Citronengeruch und soll zu 6 bis 8 Prozent im Citronenöl, in großen Mengen im Lemongrasöl und zu 30 Prozent im Citronellafrüchteöl sich vorfinden.

Eucalyptus Haemastoma: Riecht nach Römischkümmelöl; besitzt D = 0,89 und siedet bei 170 bis 250°. Es sind darin Terpen und Cymol, ferner ein pfefferminzartig riechender Körper, vielleicht Menthon und andere sauerstoffhaltige Körper enthalten. Das Oel dürfte keinen praktischen Wert besitzen.

Anmerkungen. Aus den Oelen von Eucalyptus globulus und E. odorata, wohl auch E. dumosa, wird das Eukalyptol oder Cineol im großen dargestellt und vielfach statt des Oels selbst verwendet. Es ist ein sehr starkes Antiseptikum bei billigen Preisen, wirkt konservierend und in Lösung von 1 : 166 hindernd auf die Bakterienbildung und wird namentlich oft ins Ausland (Frankreich) verkauft (1 kg = 25 Mark, Schimmel & Komp.). Es dient hauptsächlich zu Einspritzungen unter die Haut bei Phthisis. Auch zu kosmetischen Präparaten (Zahn- und Räuchertinkturen) wie als Seifenparfüm ist es verwendbar (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — 10, 1886, S. 1324. — 12, 1888, S. 1397. — 13, 1889, S. 451, 1359). Ueber Darstellung und Eigenschaften desselben siehe S. 92, 124.

Nur erwähnt sei die Behauptung Pannetiers, das Eukalyptol sei eine bloße Mischung von Salicylsäure, Phenol und Eukalyptusöl; die Angabe ist falsch (Chemisches Centralblatt 61, 1. Bd. 1890, S. 439).

Auch sei bemerkt, daß von Australien aus ein unreines Eukalyptol mit D = 0,92 bei 10° und dem Siedepunkt 175 bis 178° in den Handel

kommt, welches jedoch dem reinen Eukalyptol gegenüber keinen Wert hat. Das reine Eukalyptol besitzt D = 0,93 und siedet bei 176 bis 177°, ist optisch inaktiv und erstarrt in einer Kältemischung zu langen farblosen Nadeln (Schimmel & Komp., Bericht April 1890, S. 51).

Der in den Handel gebrachte Eukalyptushonig soll von der schwarzen Biene abgesondert sein, welche in Australien große Körbe im Gipfel der Eukalyptusbäume baut. Derselbe riecht und schmeckt stark nach Cineol, ohne daß sich solches darin nachweisen ließe. So wenigstens behauptet Maquenne (Ann. Chim. Phys. [6] 17, 1889, p. 495), während Ch. Herisson darin 17,1 Prozent wirksame Stoffe, darunter Cineol und Terpen, gefunden hat (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1396). Nach L. Reuter endlich besteht derselbe aus gewöhnlichem Honig, dem etwas Eukalyptusöl zugesetzt ist (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 289).

## 125. Das Nelkenöl.

Oleum Caryophyllarum. Essence de Girofle. Clove oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Nelkenbaum (Eugenia caryophyllata Thunb. = Caryophyllus aromaticus L.) ist auf den Molukken heimisch, hat sich aber von da nach fast allen Ländern der heißen Zone verbreitet. Er gehört zur Familie der Myrtaceen. Seine getrockneten Blütenknospen bilden die Gewürznelken des Handels (Caryophylli) und sind als feuriges Gewürz bekannt. Auch die Früchte kommen als Mutternelken zum Verkauf. Endlich werden die Nelkenstiele zur Herstellung des minderwertigen Nelkenstielöls benutzt. Früher fand auch die Nelkenrinde Anwendung, die aber teilweise gar nicht vom Nelkenbaum, sondern von Ocotea caryophyllacea Köst., einer Laurinee, stammte (Seubert).

Die Ernte der Gewürznelken erfolgt von Oktober bis Dezember vor dem Oeffnen der Blütenknospen. Man reinigt zuerst den Boden rings um die Bäume und bricht dann die Blütenstände mit der Hand oder mit krummen Stäben ab. Hierauf werden sie auf Matten über schwachem Feuer geräuchert und schließlich an der Sonne getrocknet. Ein Baum liefert 2,5 bis 3 kg, höchstens 10 kg Nelken (Seubert).

Die Handelssorten der Gewürznelken werden nach der Abstammung bezeichnet. Es kommen insbesondere die folgenden in Frage: 1. Sansibarnelken, von Sansibar, Bourbon, Mauritius und Pemba, auch afrikanische Nelken genannt. Dieselben sind dunkel und mager und werden mit Vorliebe zur Oelgewinnung benutzt. 2. Ostindische oder Amboinanelken, von Amboina, Rabuan, den Molukken. Dunkelgefärbt und klein, als holländische Kompanienelken auch lang. 3. Amerikanische oder Kayennenelken, oft schwärzlich und trocken; minderwertig (Seubert).

Schon durch bloßes Zusammendrücken lassen die Nelken Oel ausfließen. Man kann daher zur Gewinnung des Oels die Methode der Pressung benutzen. Doch ist dieselbe der geringeren Ausbeute wegen nicht gebräuchlich. Gewöhnlich wendet man die Destillation mit Salzwasser oder besser mit Wasserdampf an; auch die Extraktion mit Petroleumäther ist benutzbar. Nach Zeller empfiehlt sich Pulverung der Nelken und Destillation mit Wasser unter Zurückgabe des wässerigen Destillats in die Retorte. Walz findet die Verwendung von Kochsalzlösung statt des Wassers empfehlenswert. Nach Mierzinski ist Zerkleinerung der Nelken und Dampfdestillation am meisten geeignet. Es geht zuerst ein leichtes Oel über, welches auf dem Wasser schwimmt, während später das nachfolgende schwere Oel ersteres löst

und mit zu Boden reißt. Hierauf ist bei Anordnung der Vorlagen Rücksicht zu nehmen. Den größten Apparat für Nelkenölgewinnung hat die Leipziger Firma Schimmel & Komp. aufgestellt. Derselbe ist auf jährliche Verarbeitung von 2000 Gonjes berechnet und liefert ohne Rektifikation extrahelles Oel (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1380). Der Ertrag an Oel wird verschieden angegeben: 20 bis 25 Prozent (Maier); 18,6 Prozent (van Hees); 18 Prozent (Schimmel & Komp.). — Der Preis der Nelken ist großen Schwankungen unterworfen; so kosten 100 kg Nelken in Hamburg 1871 65 Mark, 1875 345 Mark und 1888 140 Mark. Der Handel mit Nelken geht hauptsächlich von London aus, doch auch Hamburg besitzt in dieser Beziehung Bedeutung (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420). Verfälschungen der Nelken kommen in doppeltem Sinne vor: erstens durch Zusätze, wie Nelkenstiele, Piment, für Pulver auch Sandelholz, Sassafrasrinde, Ziegelmehl, zur Verbesserung des Aussehens fettes Oel; zweitens durch Entziehung von allem oder dem größten Teil des Oels. In letzterer Beziehung hat der Zollanschluß Hamburgs Verbesserung geschafft, indem die dortigen Destillerien für Gewürze amtlich überwacht und die Rückstände der Gewürznelkendestillation unter den Augen von Zollbeamten vernichtet werden. Gute Gewürznelken müssen im Wasser untersinken oder doch mit dem Kopf nach oben schwimmen, während schon einmal verarbeitete obenauf oder doch in jeder Lage im Wasser schwimmen. Die Nelkenstiele sind dreigabelig geteilt und von ähnlichem, aber schwächerem Aroma als die Nelken. Sie kommen zur Zeit in geringerem Betrage in den Handel, so daß die Gewinnung des Oels aus ihnen schlecht lohnt. In Hamburg wurden 1883 noch 322500 kg, dagegen 1886 nur 120000 kg Nelkenstiele eingeführt (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450).

Physikalische Eigenschaften. Das frische Nelkenöl ist gelblich und dickflüssig; mit zunehmendem Alter wird es aber gelb bis braun. Es riecht stark nach Nelken und schmeckt feurig gewürzhaft, scharf brennend und beißend. Seine Dichte ist nach Bonastre 1,055 für rohes und 1,061 für rektifiziertes Oel; die deutsche Pharmakopöe II. verlangt D = 1,041 bis 1,06; doch kommt Oel mit D = 1,041 nach Schimmel & Komp. nicht in den Handel; vielmehr ist die gewöhnliche Dichte 1,067 bei 15°. Die Pharmakopöe-Kommission hat neuerdings auch als maßgebende Dichte 1,05 bis 1,06 vorgeschlagen. Andrerseits wird behauptet, daß ganz reines frisches Nelkenöl aus einer südfranzösischen Fabrik D = 1,24, also eine noch wesentlich höhere Dichte besessen habe, und von G. M. Beringer als durchschnittliches spezifisches Gewicht 1,0426 bis 1,0494 bei 15,5° angeführt. Aehnlich gibt auch Williams D = 1,041 bis 1,046 bei 15,55° an (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 234. — 12, 1888, Rep. S. 283. — 13, 1889, S. 1358, R. S. 150. — Chem. News 60, 1889, p. 175). Der Siedepunkt des Oels liegt nach Williams bei 247°. Das Oel kann auf —18 bis —20° abgekühlt werden, ohne daß es erstarrt. Es ist im Wasser wenig, im Alkohol, Aether, Eisessig und fetten Oelen sehr leicht löslich. Das Oel reagiert gewöhnlich schwach sauer.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Nelkenöl besteht nach Ettling aus 2 Bestandteilen, von denen der eine sich mit Basen verbindet und nicht flüchtig wird, der andere durch Basen keine Veränderung erfährt und flüchtig bleibt. Zur Trennung der beiden Körper mischt man daher das Oel mit starker Kalilauge und destilliert. Es geht ein farbloses Oel mit

D = 0,918 bei 8° und dem Siedepunkt 142 bis 143° über, welches dieselbe prozentische Zusammensetzung wie Terpen besitzt und kein krystallisierbares Chlorhydrat liefert. Wird der Destillationsrückstand mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem erhitzt, so geht ein farbloses Oel von saurer Reaktion, die Nelkensäure über, deren Dichte 1,079 und deren Siedepunkt 243° ist. Die Analyse der Nelkensäure führte Ettling zu der Formel $C_{24}H_{30}O_5$, Dumas zu der Formel $C_{20}H_{24}O_5$. Liebig und später Gerhardt schlugen dagegen die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ vor (Lehrbuch der organischen Chemie 1855, 3. Bd., S. 853). Wie L. Chiozza mitteilte, stimmen die von C. Calvi gewonnenen analytischen Resultate sehr gut zu dieser Formel (Liebigs Annalen 99, 1856, S. 242). Auch A. Brüning gelangte zur Formel $C_{10}H_{12}O_2$ für die Nelkensäure (Liebigs Annalen 104, 1857, S. 202), welche er übrigens in der Weise rein darstellte, daß er das Nelkenöl zuerst mit Kalilauge sättigte, wobei es krystallinisch breiartig erstarrt, hierauf Alkohol hinzufügte und den Kohlenwasserstoff durch Abpressen beseitigte. Das reine nelkensaure Kalium wurde dann mit Schwefelsäure zersetzt und die Nelkensäure abdestilliert. Auch der Kohlenwasserstoff des Nelkenöles wurde untersucht; er roch nach Terpentinöl, zeigte den Siedepunkt 255° und besaß dieselbe prozentische Zusammensetzung wie Terpentinöl. Die eben angeführten Untersuchungsergebnisse wurden durch C. G. Williams (Liebigs Annalen 107, 1858, S. 238) vollauf bestätigt. Derselbe löste Nelkenöl in überschüssiger Kalilauge, wobei nur etwa 10 Prozent ungelöst blieben, schied die Lösung von Kohlenwasserstoff und kochte sie, bis zur Beseitigung der letzten Spuren von letzterem. Alsdann zersetzte er das nelkensaure Kalium mit Schwefelsäure, schied und reinigte die aufschwimmende Nelkensäure und fand, daß sie bei 251° kochte und D = 1,0684 bei 14° besaß. Analyse, wie Bestimmung der Dampfdichte führten zu der Formel $C_{10}H_{12}O_2$. Bezüglich des Kohlenwasserstoffes aus Nelkenöl (D = 0,9016 bei 14°; Siedepunkt = 251°) macht Williams auf die Aehnlichkeit mit den Terpenen aus Kopaiva- und Kubebenöl aufmerksam. Die Nelken- oder, wie sie auch genannt wird, Eugensäure fand vielfaches Studium; erwähnt sei, daß H. Scheuch (Liebigs Annalen 125, 1863, S. 14) darauf hinweist, häufig enthalte in gewöhnlicher Weise dargestellte Eugensäure Spuren von Salicylsäure, welche man bei der Reindarstellung durch Schütteln mit kohlensaurem Ammon beseitigen müsse. Reine Eugensäure siedet genau bei 250°. Mit Erforschung der Konstitution der Eugensäure beschäftigten sich H. Hlasiwetz und A. Grabowski (Liebigs Annalen 139, 1866, S. 95). Sie erhitzten eugensaures Kalium mit Aetzkali und erhielten als Hauptprodukt der oxydierenden Einwirkung Protokatechusäure, daneben Essigsäure, so daß sich folgende Gleichung aufstellen läßt: $C_{10}H_{12}O_2 + 7O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O$. Weiter wies E. Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 9, 1866, S. 430) nach, daß bei Destillation von Eugensäure mit Jodwasserstoff Jodmethyl übergeht, während eine rote Harzmasse von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$ zurückbleibt. Die Reaktion ist, wie folgt, zu formulieren: $C_{10}H_{12}O_2 + HJ = CH_3J + C_9H_{10}O_2$. Durch die letztgenannten beiden Untersuchungen wird die Existenz von Methyl in der Eugensäure wahrscheinlich. Fortgesetzte Untersuchungen (unter denen die von Tiemann und Haarmann, Erlenmeyer und Wassermann genannt seien: Berliner Berichte 7, S. 608; 8, S. 509, 1123, 1127; 9, S. 52, 273, 418 u. s. w.) führten dazu, zu erkennen, daß die Eugensäure keine Säure, sondern vielmehr ein Phenol sei, dem man den Namen Eugenol beilegte. Seine Konstitution würde durch die Formel $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)OH$ wiederzugeben sein, so daß ein Phenylpropylen $C_6H_5C_3H_5$ als Grundkohlenwasserstoff des Phenols angesehen werden kann. Besonders interessant ist die Thatsache, daß man vom Eugenol aus zum Vanillin $C_6H_3(OCH_3)(COH)OH = C_8H_8O_3$ gelangen kann. Nach A. Jorissen und E. Hairs (Chem. Centralbl. 61, 2, 1890, S. 828) enthalten Nelken wie Nelkenöl Vanillin, welches man aus letzterem krystallisiert erhalten kann. — Nachzutragen ist, daß A. H. Church für das im Nelkenöl enthaltene Terpen die Formel $C_{15}H_{24}$ fand, so daß also ein Sesquiterpen (nach Williams etwa 10 Prozent) vorliegt. Als Dichte fand Church 0,905 und als Siedepunkt 253,9°. Dagegen gibt Wallach für das Sesquiterpen aus Kubeben-, Patschuli-, Galbanumöl u. s. w. D = 0,921 bei 16° und den Siedepunkt zu 274 bis 275° an, so daß Church vielleicht noch kein reines Material hatte (Husemann).

**Das Nelkenöl besteht also aus Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ (90 Prozent) und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (10 Prozent), letzteres allerdings vielleicht nicht mit Kubeben identisch, und Spuren von Vanillin.**

Von sonstigen chemischen Eigenschaften und Reaktionen des Nelkenöles seien noch die folgenden hervorgehoben. B. Coblentz hat die Einwirkung des Nelkenöles auf Metalle studiert (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 125) und gefunden, daß Blei, Zinn und Wismut nicht, Eisen wenig, dagegen Zink und Kupfer stark angegriffen werden. Mit Zink bildet das Nelkenöl eine graue fettähnliche Masse, aus welcher sich ein farbloses, schwach nach Nelken riechendes Oel ausscheidet. In Kupfergefäßen färbt sich Nelkenöl tief rotbraun und scheidet einen ebenso gefärbten Bodensatz aus. In Eisen entfärbt sich das Oel und bildet einen geringen grauen Bodensatz. Jod löst sich im Nelkenöl langsam ohne merkliche Temperaturerhöhung und zwar nach Williams zu 155 bis 180 Prozent. Chlor bewirkt Verdickung und Grünfärbung des Oeles. Aetzkali wird zu 2,4 bis 2,5 Prozent gelöst. Kali- und Natronlauge, auch Ammoniak führen Nelkenöl in einen Krystallbrei über. Werden 3 Tropfen Nelkenöl mit 3 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure zusammengeschüttelt und ½ Stunde in Berührung gelassen, so bildet sich ein purpurfarbiges Harz, welches durch Umschütteln mit 3 ccm Alkohol von 50 Prozent und Erhitzen bis zum Kochen mit roter Farbe gelöst wird. Die Lösung nimmt purpurrote Fluoreszenz an (Beringer). Bei 2 Tropfen Säure und 6 Tropfen Oel färbt sich die Säure rötlich, das Oel braun, bläulich, violett, indigo, schließlich rein Berlinerblau (Zeller). Rauchende Salpetersäure entzündet das Oel, gewöhnliche oxydiert es und zwar beim Erwärmen zu harzigen Massen und Oxalsäure. Quecksilberchlorid wird durch Nelkenöl, welches sich dabei purpurrot färbt, zum Chlorür reduziert. Einige weitere Farbenreaktionen des Nelkenöles führen E. Nickel und A. Ihl an (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 264, 592). Alkoholische Phloroglucinlösung + Salzsäure färben das Oel hell und feurigrot, Resorcin beim Kochen rotviolett, Pyrogallussäure beim Kochen violett. Alkoholische Anilinsulfallösung + Salzsäure geben gelbe, beim Erhitzen intensivere, α-Naphtylaminlösung gibt orangegelbe Färbung. Die Pharmakopoë-Kommission schlägt endlich als Identitätsbezeichnung folgende Reaktion vor: 5 Tropfen Oel werden mit 10 ccm Kalkwasser kräftig geschüttelt, wobei eine flockige, zum Teil an den Wänden haftende Abscheidung entstehen muß (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 150).

Verfälschungen, Verwendung. Das Nelkenöl wird mit Kopaiva- und Cedernholzöl, mit Mandel- und Ricinusöl, mit weingeistigem Nelkenauszug und Kolophoniumlösung, mit Nelkenstielöl, Alkohol, Terpentin- und Pimentöl, mit Sassafras-, Thymian- und Rosmarinöl, ja angeblich auch mit Karbolsäure verfälscht. Beckurts fand auch einmal Ameisensäurepropylester in dem Nelkenöle und Bernbeck weist darauf hin, daß namentlich gepulverte Sassafrasrinde den gepulverten Nelken oft beigemischt wird, das bei der Destillation dann mit erhaltene Sassafrasöl aber sich chemisch fast wie Nelkenöl verhält und also sehr schwer nachweisbar ist (Chemik. Ztg. 7, 1883, S. 1094. — 9, 1885, S. 288).

Zahlreich sind die Vorschriften zur Ermittelung von Verfälschungen des Oeles, so daß an eine Aufzählung derselben nicht gedacht werden kann. Im allgemeinen muß nach Jahn ein echtes Nelkenöl reinen Nelkengeruch haben und sich in Alkohol oder Aether völlig lösen; seine Dichte soll zwischen 1,045 bis 1,075 (man vergleiche aber oben!) liegen; auf Papier darf es keinen bleibenden Fettfleck hinterlassen, an Wasser weder bemerkbare Mengen von Löslichem abgeben, noch ein Oel leichter als Wasser ausscheiden; es muß endlich beim Schütteln mit Kalilauge sich klar mischen und nach etwa dreistündigem Stehen krystallinisch erstarren, ohne daß sich bei längerem Aufbewahren ölige Tropfen an der Oberfläche ausscheiden (stimmt nur bei starker Kalilauge). Auch einige der bereits oben angeführten Reaktionen sind zur Erkennung der Echtheit des Oeles geeignet.

Das Nelkenöl findet, wie schon aus der Thatsache, daß es so häufig verfälscht wird, hervorgeht, sehr ausgebreitete Verwendung. Namentlich in der Parfümerie wird es in großen Mengen benutzt. Eine Auflösung von 100 g Oel in 4 l Weingeist bildet die Nelkenessenz. Aber auch häufige medizinische Benutzung kommt dem Oele zu. Innerlich wirkt es als tonisches Mittel und zur Erhöhung der Verdauungsthätigkeit; äußerlich dient es

als Einreibung, namentlich auch als antiseptisches Mittel bei kariösem Zahnschmerz. Aus dem Nelkenöl wird endlich Eugenol gewonnen, welches zur Darstellung von Vanillin dienen kann.

Nelkenstielöl (Essence des griffes ou queues de girofle; clove stalks oil) wird durch Destillation der Stiele und des Abfalls der Nelken gewonnen. Das Oel ist grünlichgelb, gewöhnlich dunkler rotbraun, als älteres Nelkenöl, besitzt Nelkengeruch mit unangenehm krautartigem Nebengeruch und den Geschmack des Nelkenöls. Es ist schwerer löslich als Nelkenöl und reagiert in der Regel nicht sauer. Seine Dichte wird zu 1,009 (Maier), 1,051 (Mierzinski), 1,063 bei 15° (Schimmel & Komp.) angegeben. Das Nelkenstielöl soll ärmer an Eugenol, reicher an Sesquiterpen sein, als das Nelkenöl (Husemann).

## 126. Das Rosenöl.

Oleum Rosarum. Essence de Rose. Rose oil, Ater or Attar of roses, fälschlich auch Otto of roses.

Abstammung, Gewinnung. Die Familie der Rosaceen umschließt mehrere Unterfamilien, zu denen die apfelfrüchtigen Pflanzen (Birnbaum, Apfelbaum, Quitte, Weißdorn, Mispel, Vogelbeerbaum), weiter die eigentlichen Rosen (Roseae), dann die Potentilleen (z. B. Erdbeere), die Rubeen (Him- und Brombeere), die Spiräen u. s. w. gehören. Die eigentlichen Rosenpflanzen zählen eine große Anzahl von Arten, unter denen besonders wichtig die Centifolie (Rosa centifolia L.) ist. Dieselbe ist ursprüglich im Orient heimisch und von hier aus durch Kultur überall hin verbreitet worden. Sie bildet die Stammart für eine ganze Reihe von Varietäten und Spielarten, z. B. die für die Gewinnung des ätherischen Oels wichtigsten Rosensorten Rosa moschata und Rosa damascena Mill. (Seubert). Durch Kreuzungen verschiedener anderer Rosengattungen mit der Centifolie lassen sich zahlreiche, zum Teil ebenfalls wichtige Sorten erzielen, worüber Blondel interessante Mitteilungen gemacht hat (Seifenfabrikant 10, 1889, S. 80). Es ist jedoch hier nicht der geeignete Platz, auf diese Fragen näher einzugehen. — Das ätherische Oel der Rosen ist in den Blumenblättern enthalten (vergl. **Fig. 82, Taf. VIII**), aus denen man es durch Destillation mit Wasser gewinnt. Hierbei sind im allgemeinen die folgenden Gesichtspunkte zu beobachten; 1. Die Rosen dürfen noch nicht völlig aufgeblüht sein; 2. sie müssen vor Sonnenaufgang gesammelt werden; 3. die Blumenblätter dürfen nicht gedrückt, nicht aufbewahrt und nicht weit befördert werden; 4. sie müssen möglichst gleich nach der Ernte zur Destillation gelangen. Es geht schon hieraus hervor, daß man im allgemeinen auf Gewinnung des Oels an Ort und Stelle der Rosenanpflanzung angewiesen ist, was dann fast überall die Benutzung sehr einfacher und teilweise unvollkommener Destillationsapparate zur Folge gehabt hat. — Die Hauptstätten der Rosenölgewinnung liegen am Südabhange des Balkans (Bulgarien, Ostrumelien), in Südfrankreich, Algerien, Ostindien, am Kaukasus, neuerdings auch in Mitteldeutschland (Leipzig und Stuttgart). Bei dem hohen Werte des Rosenöls und seiner vielfachen Verwendung erscheint es angezeigt, die Kultur der Rosen, wie die Gewinnung des Oels an den verschiedenen einzelnen Stellen genauer zu besprechen.

Türkisches Rosenöl. Das Rosenöl wird nach R. Baur (Deutsche Industriezeitung 1867, S. 84, 473) fast ausschließlich am Süd-

abhange des Balkans gewonnen und kommt als türkisches Rosenöl in den Handel. Es ist die Rosa damascena, welche hier kultiviert wird, hauptsächlich bei Kisanlik am Tundschaflusse (auch Kazanlik, Kesanlyk geschrieben), weiter noch in den Distrikten Carlova, Eskisaghra und Tschirpan, im ganzen in 120 bis 150 Orten von Ostrumelien (Bulgarien). Die Gegend wird von den Flüssen Tundscha und Strema durchflossen, die sich in die Maritza ergießen.

Nach Piesse sind die gegen Süden gelegenen Abhänge der Thäler die besseren für die Rosenkultur, weil sie die Mittagssonne haben. Kisanlik liegt 400 m über dem Meere und hat ein mäßig warmes Klima, freilich bei häufig plötzlichem Temperaturwechsel. Der Boden ist sandig und wasserdurchlässig, was für das Gedeihen der Rosenanpflanzungen sehr wesentlich ist. Weite Landstrecken sind in gleichförmiger Weise mit den Anpflanzungen bedeckt, welche mannshohe Gebüsche von 100 bis 200 m Länge bilden und von 1,5 bis 2 m breiten Wegen durchschnitten werden. Die Ränder der Anpflanzungen sind mit weißen Rosen besetzt, welche die einzelnen Besitzanteile scheiden und die wertvolleren roten Rosen vor der Beraubung durch Vorübergehende schützen sollen. Die weißen Rosen blühen 14 Tage später, als die roten, und geben nur schwach und unfein riechendes Oel, daher sie an sich zur Oelgewinnung nicht geeignet sind. Weil ihr Oel aber reich an Stearopten ist, werden sie doch nicht selten mit den roten gemeinsam destilliert. Nach Blunt sind 5000 bis 6000 ha mit Rosen bedeckt. Die Ernte der Rosen geht von Ende April bis Anfang Juni und wird nur durch auffallende Kälte des Frühjahres verzögert. Die Blüten werden noch vor Sonnenaufgang gepflückt. Der Reingewinn vom Quadratmeter beträgt bei mittlerer Ernte 3, bei guter 4 Mark. Das Oel wird in der sogleich zu beschreibenden Weise durch Destillation gewonnen und von Konstantiopel (auch Smyrna) aus verhandelt. Das Anpflanzen der Rosen ist sehr einfach. Man düngt den Boden zuerst mit den Pflanzenrückständen aus der Destillierblase, beackert ihn dann mit Hilfe von Rindern und pflanzt schließlich die jungen Rosenpflänzchen in gehörigem Abstande (65 cm) voneinander in Reihen; die Reihen haben 162 cm Abstand. Vor dem Pflanzen werden die Wurzeln in zwei oder drei Teile gespalten. Im Winter deckt man die unteren Enden der Pflanzen mit Erde zu, welche man im Frühling wieder beseitigt. Schon im zweiten Jahre bilden sich Blüten, aber erst im vierten ist der volle Flor vorhanden. Bei guter Drainierung dauert eine Anpflanzung 6 bis 8 Jahre. Auf 40 a sind etwa 7000 Rosenstöcke nötig, was ungefähr einer Ernte von 3000 kg Rosen im Werte von 600 bis 800 Mark entspricht.

Der Destillationsapparat besteht nach Baur aus einem von Ziegeln oder Backsteinen roh aufgemauerten Feuerraume, aus Blase mit Helm von verzinntem Kupfer und aus dem zinnernen Kühlrohre. Letzteres geht durch ein Kühlfaß, welches durch eine Rinne mit laufendem Wasser gespeist wird und aus dem das Wasser durch ein in der Mitte angebrachtes, den Boden des Fasses durchdringendes Ueberlaufrohr abfließt. Als Feuerungsmaterial dient Stangenholz. Die Vorlage ist eine langhalsige Glasflasche von 4,5 Oken (zu je 2,75 Pfd.) Inhalt. In die Blase kommen 10 Oken eben entfalteter Rosenblüten und doppelt soviel Wasser, worauf man zwei Vorlagen voll abdestilliert und dann die Blase entleert. Das rückständige Wasser dient statt frischen Wassers zur folgenden Destillation, was ein Fehler ist, da das Wasser sich hierbei mit Extraktivstoffen aller Art anreichert, alsdann höher siedet und deshalb den Geruch des Oels schädigt. Das Destillat ist ölreiches Rosenwasser, welches man von mehreren Apparaten vereinigt und für sich nochmals destilliert, unter der Vorsicht, nur ein Sechstel übergehen zu lassen. Das Destillat läßt man 1 bis 2 Tage bei 15° C. stehen; das Rosenöl hat sich dann oben abgeschieden und wird mit kleinen Blechtrichtern abgeschöpft. Die Ausbeute beträgt 0,04 Prozent. Besondere Aufmerksamkeit ist der Einrichtung des Kühlers zu schenken. Derselbe bildet ein gerades, steil abfallendes Rohr, weil Rosenöl durch Wasserdampf verändert wird und daher vor Be-

rührung mit demselben möglichst geschützt werden muß. Obschon das Kühlwasser kälter als 20° C. ist, steht doch ein Erstarren des Rosenöls deshalb nicht zu befürchten, weil die Menge des Wasserdampfs gegenüber der des Rosenöls so stark überwiegt, daß letzteres mechanisch mit übergerissen wird. Die größte Menge Wasser, welche bei der Destillation benutzt werden darf, ist gleich dem doppelten Gewichte der Rosenblätter. Das Wasser darf keinesfalls höher stehen als die Rosenblätter. Siebböden in den Retorten, Florentiner Flaschen als Vorlagen u. s. w. werden nach Baur in Rumelien nicht angewendet, während F. Wilhelm (Industriezeitung 1867, S. 107) dies behauptet. Mitunter wird Grasöl (Geraniumöl) über die Rosenblätter gespritzt, um den Ertrag zu erhöhen; so erhaltenes Oel soll als Piazöl in Konstantinopel verkauft werden. Doch finden nach Baur die Hauptverfälschungen erst mit dem fertigen Rosenöl, und zwar in Konstantinopel statt.

Nach Smith werden bei der Ernte stets die Kelche mit abgepflückt. Am ölreichsten sind die Rosen, wenn das Wetter feucht war, so daß die Blüten nur langsam zum Aufblühen kamen, heißes Wetter verschlechtert die Ernte (Mierzinski).

In Bulgarien heißt das Rosenöl Guljag. — Nach Angabe der Firma Gebrüder Pappazoglou in Kisanlik liefern 3200 kg Rosenblätter 1 kg Oel, was einem Ertrage von etwas mehr als 0,3 Prozent entspricht. Die Gesamtproduktion Bulgariens wird mit durchschnittlich 1600 kg Rosenöl angeführt (Wagners Jahresber. 19, 1873, S. 707).

Neuerdings scheint man in Kisanlik auch mit größeren Apparaten zu arbeiten. So werden solche mit 10 bis 20 Oken (= 27,5 bis 56 Pfund) Rosen und 50 Oken (= 137,5 Pfund) Wasser angeführt (Industriezeitung 24, 1883, S. 443). Man läßt 2 Stunden destillieren und gibt die ersten Destillate in die Blase zurück; die folgenden scheiden dann in der als unten breite, oben enghalsige Flasche gestalteten Vorlage Rosenöl aus. Ist die Oelschicht fingerdick, so schöpft man das Oel mit dem schon oben erwähnten Trichter ab (vergl. **Fig. 80, Taf. VIII**); derselbe besitzt eine äußerst feine Oeffnung in der Spitze, durch welche wohl Wasser, nicht aber Rosenöl abzufließen vermag. Die Ausbeute beträgt 0,02 Prozent (also wieder eine niedrigere Angabe). Das Oel wird von Kisanlik aus größtenteils in Kunkums versendet; das sind runde, innen verzinnte Kupferflaschen, welche nach der Füllung verlötet werden (**Fig. 81, Taf. VIII**). 1 kg des Oeles kostet an Ort und Stelle über 600 Mark.

Einige erweiternde Mitteilungen über Abstammung und Gewinnung des türkischen Rosenöles rühren von G. Pirazzi und Söhne in Offenbach her (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 146). Darnach wäre Rosa moschata die in Bulgarien vorzugsweise angepflanzte Rose. Die Rosen der höher gelegenen Ortschaften liefern ein leichter gefrierendes Oel von minder feinem Geruche, die der niedriger liegenden Orte ein flüssigeres, besser riechendes Oel. Um ein gutes Handelsöl zu erhalten muß man die beiden Oele kombinieren. Je nach der Witterung geben 10 bis 23 kg Rosenblätter 5 g Oel, was einem Ertrage von 0,05 bis 0,022 Prozent entspricht. Zur Verfälschung des Oeles schon bei der Destillation wird ostindisches Grasöl geheimnisvoll herbeigeschafft, dort Idrisché-jah genannt. Trotzdem auf diesem Oele eine Schutzsteuer von 200 Prozent seines Wertes liegt, wird doch ziemlich viel davon, wahrscheinlich durch Schmuggel importiert. Auf dem Rosenöl lastet eine nach dem Ertrage bemessene Grundsteuer und ein Ausgangszoll von 1 Prozent. Der mittlere Ertrag in Bulgarien macht 1600 bis 1700 kg Oel aus. Der Versand erfolgt in flachen runden Kupferflaschen, die innen verzinnt sind, Estagnons genannt werden und über Adrianopel nach Konstantinopel gehen. Sie fassen 1 bis 6 kg Oel. Die Bezahlung erfolgt nach dem „Vereisungsgrad" (Erstarrungspunkt); jedes Grad kostete 1887 zwischen 45 und 47 Para = 18 bis 18,8 Pfge. (fehlt die Angabe des Bezugsgewichtes; vergl. Seifenfabrikant 7, 1887, S. 609). Mitte September 1888 kostete feinste Ware 600 bis 620 Mark pro 1 kg. Die vollständigsten Mitteilungen über die Rosenindustrie in Bulgarien sind in der gleichnamigen Schrift von Ch. Christoff in Kazanlik niedergelegt (durch deren

Uebertragung aus dem Französischen ins Deutsche sich die Firma Gebr. Glaß in Leipzig Verdienste erworben hat. Da letztere uns auf unser Nachsuchen gütigst ein Exemplar zur Verfügung gestellt hat, sind wir in der Lage einiges aus der Schrift mitzuteilen). Im ganzen bestätigt Christoff fast alles, was im vorhergehenden zusammengestellt ist. Das Land der Rosen umfaßt die Thäler der Tundja und der Strema, beide nach Süden von dem Gebirgszug Sredna Gora begrenzt. Die Erzeugung des Oeles findet besonders in den Departements Stara-Zapora, Plovdiv und Tatar-Pazardjik statt. Es werden die weiße und die rote Rose angepflanzt, wovon nur die letztere ein gutes Oel, erstere aber viel Stearopten liefert. Die rote Rose ist Rosa damascena Mill., die weiße Rosa alba L. Aetherisches Oel ist in den Blütenblättern, den Blättern, Kelchblättern, dem Kelch, den Blütenstengeln enthalten, doch besitzen nur die Blütenblätter den eigentlichen feinen Rosengeruch. Was über Pflege und Ernte der Rosen bereits gesagt wurde, bedarf keiner Zusätze oder Verbesserungen. Doch über die Destillation ist noch einiges hinzuzufügen. Die Rosen samt den Kelchen gelangen in die Destillierblase, welche die Einrichtung der **Fig. 79, Taf. VIII,** zeigt. Die Blase ist $1^1/_2$ m hoch und ruht auf dem Herde A aus Ziegeln oder Stein in Höhe von 35 cm. Der Herd hat eine mit Schornstein B versehene Oeffnung zum Ablassen des Rauches, selten eine Esse. Die Blase selbst besteht aus drei Teilen, dem Rezipienten C, der durch Handhaben bequem vom Herde abgehoben werden kann (110 cm hoch) und aus 2 übereinander liegenden Teilen besteht, die in der Mitte durch einen verzinnten Hals verbunden sind (Durchmesser des verzinnten Teiles 80 cm, Durchmesser bei D 25 cm). Die Blase CD ist aus Kupfer gearbeitet. An sie setzt sich der Kopf E an (30 cm hoch), aus zwei zusammengelöteten Teilen bestehend. Das Kühlrohr FG ist ziemlich eng und als gerades Rohr nach unten geneigt, vom Einsatz in F an eine Blechröhre (125 cm lang, Neigung 45°). H ist der hölzerne Kühlbottich (1 bis 1,5 m unterer Durchmesser), in welchem von der Rinne I aus Wasser einfließt. H steht auf Bohlen, welche ein leichtes Heben gestatten. Eine Ueberlaufröhre (nicht gezeichnet) läßt das warme Wasser von oben durch den Boden des Bottichs abfließen (zwischen den Bohlen hindurch direkt ins Freie). K ist die Flasche zur Aufnahme des Destillates. Eine Blase wiegt 74 kg; sie ist innen verzinnt und kostet etwa 560 Mark, der Bottich dazu bis 9 Mark, die Flasche 2,25 Mark. 10 kg Rosen werden durch einen Trichter aus Weidengeflecht in den Rezipienten geschüttet, 75 l Wasser aufgegossen, der Apparat zusammengestellt, worauf man die Verbandstellen noch mit einem Gürtel aus Baumwolle (mit Thon getränkt) umgibt, der Ofen wird angezündet bis das Wasser kocht, dann die Hitze gemäßigt und die Kühlung gut geregelt. Sind nach 1 bis 1,5 Stunden 10 l abdestilliert (2 Flaschen), so ist die Destillation beendet. Die Destillate werden dann nochmals destilliert, 40 l auf eine Blase, welche nunmehr nur 1 Flasche zu 5 l geben. Diese Flasche wird ins Kühle gestellt, bis das Oel sich geschieden hat, worauf man letzteres abhebt und in Fläschen zu 400 oder 1000 g einfüllt. 3000 kg Rosen geben 1 kg Oel und entsprechen einer bebauten Fläche von 1 ha.

Afrikanisches Rosenöl. Ueber die Rosenkultur in Algier hat Millon schätzenswerte Mitteilungen gemacht (Journ. Pharm. Chim. 3, série, 30, 1856, p. 415; deutsch bei Hirzel S. 68). Es werden von den Mauren drei Rosenarten kultiviert, die alle schwach moschusartig riechen. Die älteren beiden Varietäten, Moschus Neceri und gefüllter Neceri genannt (Néceri musqué, néceri double), sind weiße Rosen, die nur noch als Gartenpflanzen vorkommen. Besonders fein riecht die gefüllte Sorte, deren Blumenblätter an Aether ein sehr liebliches und feines Parfüm abgeben. Die dritte Art ist die Moschusrose oder Rose von Tunis, eine Centifolie von rosenroter Farbe, welche sich schwerer fortpflanzt als die Neceris, aber einen äußerst vollkommenen Wohlgeruch besitzt. Millon empfiehlt die Gewinnung dieses Rosenöles durch Extraktion mit Aether. — Hier wäre auch zu erwähnen, daß man in Tunis aus einer stark riechenden Rosa canina Rosenwasser und Rosenöl, beides von guter Beschaffenheit, gewinnt. Die algerische wie die tunesische Rosenölproduktion ist aber nur für den Verbrauch im Lande bestimmt, für den Welthandel ohne Bedeutung. — Die Gewinnung von Rosenöl in Egypten ist uralt; besonders der Distrikt Medinet-Fajum, südwestlich von Kairo, mit dem Hauptpunkte Sninagars, hat Rosenkultur und liefert Rosenöl, welches jedoch nur für den Bedarf des Landes genügt.

Asiatisches Rosenöl. Die Darstellung des Rosenöles ist eine Erfindung der alten Inder. Auch heute noch erzeugt Ostindien für den eigenen Bedarf Rosenöl

hauptsächlich bei Ghazimpur (Ghazepoor) am Ganges. Es ist die Rosa moschata, welche hier benutzt wird. Die abgepflückten Rosenblätter werden mit Quellwasser übergossen, der Sonne ausgesetzt. Nach einige Tagen schwimmen gelbe ölartige Tropfen oben auf, die mit Watte aufgesaugt werden; an anderen Orten läßt man die Blätter mit Wasser übergossen eine Nacht hindurch stehen und schöpft dann das Oel vom Rosenwasser ab. Auch Destillation der ganzen Rosen (mit den Kelchen) findet statt. Eine sehr eigentümliche Art der Absorption (deren sich übrigens auch die Chinesen bedienen sollen) ist die, frisch gepflückte Rosen mit ölhaltigen Samen (Genzely und Sisama, letztere von einer Digitalisart) in Gefäße zu schichten und aller 10 bis 12 Tage die Rosenblätter zu erneuern. Nach 8 bis 10maliger Wiederholung preßt man die Samen aus und gewinnt so ein fettes Oel, welches sich mit Rosenöl beladen hat. Das Oel sondert sich in mehreren Schichten, von denen nur die oberste in den Handel kommt. In Persien dient eine weiße Rose zur Gewinnung des Rosenöles (Maier); doch wird in Schiras vorzugsweise nur Rosenwasser erzeugt. — Die schönste Art bildet die Rose von Kaschmir, durch feinsten Wohlgeruch ausgezeichnet. Nach Piesse wird in Kaschmir daraus Oel gewonnen, indem man zunächst Rosenwasser erzeugt und dies dann bei einer zweiten Destillation mit frischen Rosenblättern statt des Wassers verwendet, also kohobiert. Das so erhaltene Rosenwasser wird dann in offene Gefäße gegeben, welche man während einer Nacht durch fließendes Wasser kühlt. Dabei scheidet sich die Hauptmasse des Rosenöles in erstarrten Stückchen an der Oberfläche aus, welche man vorsichtig mit einem Schwertlilienblatte sammelt. Das Oel ist dunkelgrün, harzartig und selbst bei 100° noch nicht ganz flüssig. Der Ertrag macht nur 0,008 bis 0,012 Prozent vom Gewichte der Blätter aus, was freilich zum großen Teil an der sehr unvollkommenen Gewinnungsmethode liegen dürfte. Während früher Kleinasien sein Rosenöl vielfach aus Algier bezog (levantinisches Rosenöl), baut man jetzt an den Ufern des Marmarameeres mit Erfolg Rosen an.

Französisches Rosenöl. Das französische Rosenöl ist den allerfeinsten Sorten zuzuzählen; aber die Menge des Oels ist so gering, daß nicht einmal der französische Bedarf damit gedeckt werden kann. Man verwendet hier die Rosa provincialis oder Rosa centifolia und gewinnt das Oel besonders bei Cannes, Grasse und Nizza. Das Oel hat einen charakteristischen Geruch, der nach Piesse davon herrühren soll, daß Bienen die Pollenkörner von Orangenblüten auf Rosenknospen übertragen.

Auch eine Theerose (Rose safrano), welche im Herbst und Winter blüht, wird angebaut, weniger des nicht feinen Oeles, als der Blumen wegen. Die Kultur der Rosen erfolgt in der Provence wie in Bulgarien, d. h. man zieht die Rosen in Hecken von 0,75 m Höhe mit Wegen von 1,25 m Breite. Die Ernte beginnt Ende April, etwa 20 Tage früher als in Bulgarien; sie muß mit der Morgendämmerung anheben. Der Preis für 1 kg Rosen liegt zwischen 34 Pfge. und 1 Mark 30 Pfge. Kommissionäre kaufen die Rosen auf und schicken sie auf Karren in die in der Stadt vorhandenen Fabriken. Bei der Destillation kommen 12 kg Rosen mit 48 bis 60 kg Wasser in die Retorten. Die Vorlagen fassen 8 kg; drei Vorlagen werden für jede Destillation gebraucht, worauf man die Retorten entleert, reinigt und mit dem Inhalt der ersten Vorlage beschickt. Bei erneuter Destillation scheiden sich Oel und Wasser. In gleicher Weise wird der Inhalt der zweiten und dritten Vorlage behandelt; doch bleibt das Oel von der ersten Portion das beste. Der Geruch des Rosenöles, wie sein Stearoptengehalt, variieren etwas nach der Gegend, aus welcher die Rosen stammten (Piesse).

Gewöhnlich wird angeführt, französisches Rosenöl enthalte mehr Stearopten als türkisches, was aber nach H. Massignon nicht richtig ist. Hauptsächlich werden bei Cannes und Grasses die Rosen der Maceration unterworfen, wodurch man die Rosenpomade erhält. 10 kg Rosenblätter genügen zur Enflenrage von 1 kg Fett; man maceriert zuerst einige Tage und bringt dann die Pomade zur Enfleurage. Das beste französische Rosenöl führt den Namen Essence de rose indigène und kostet nach F. Wilhelm (Industriezeitung 1867, S. 509) 1040 Mark pro 1 kg.

Englisches Rosenöl. Nach Piesse werden die Rosen in England bei Mitcham im großen angebaut, allerdings hauptsächlich, um Rosenwasser

zu gewinnen. Ende Juni oder Anfang Juli werden die Rosen gleich nach dem Abtrocknen des Taus in Säcken gesammelt und nach London geschickt. Hier breitet man sie an einem kühlen Orte aus, da sie sonst in Gärung übergehen und nach 2 bis 3 Stunden unbrauchbar sein würden. Ein Haufen Rosen erhitzt sich nämlich (wegen Sauerstoffabsorption) äußerst rasch. Sollen Rosen aufbewahrt werden, so salzt man sie ein, d. h. auf je 6 kg Rosenblätter streut man 1 kg Kochsalz. Letzteres bildet mit den Rosenblättern alsbald eine dickbreiartige Masse; diese stampft man in Fässer ein und kann die so präparierten Blätter recht lange ohne größere Schädigung aufbewahren. Auf 6 kg der Masse nimmt man dann 11 l Wasser und destilliert 9 l Rosenwasser ab, ja filtriert wohl auch bloß. Die Darstellung von Rosenöl in Mitcham findet seltener statt.

Russisches und griechisches Rosenöl. Die griechische Regierung beschäftigt sich schon seit langer Zeit damit, die Kultur des Rosenstockes in Griechenland einzuführen und somit eine Rosenölindustrie hervorzurufen (Seifenfabrikant 8, 1888, S. 538). Neuerdings ist auch auf Veranlassung der russischen Regierung im kaukasischen Gouvernement Kutais die Gewinnung des Rosenöles in Angriff genommen werden (1889). Die im Bakuschen Gouvernement angestellten Versuche der Rosenkultur haben einen günstigen Erfolg gehabt. Endlich ist die Krim zur Rosenölgewinnung vielleicht geeignet, zumal hier die Centifolien wild in den Bergen wachsen sollen (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397).

Deutsches Rosenöl. Im Jahre 1884 stellte die Firma Schimmel & Komp. in Leipzig zum ersten Male 3 kg Rosenöl aus deutschen Rosen her. Durch diesen Erfolg ermutigt, veranlaßte sie mehrere Gärtnerei- und Gutsbesitzer Rosen ackerweise anzupflanzen. Das Rosenöl war sowohl fein, wie ausgiebig. Es besaß kräftigeren und feineren Geruch als türkisches Oel und eine höhere Gefrierfähigkeit (+ 32° C. gegen + 20° für türkisches). 2000 kg frische Rosenblätter hatten 1 kg Oel ergeben, so daß der Ertrag 0,05 Prozent ausmachte. Zwar ist das Klima um Leipzig dem Wachstum der Rosen nicht so günstig, wie das des Balkans, aber die Rose selbst hat den gleichen Geruch, wie die bulgarische. Besonders geeignet zur Kultur erwies sich die Varietät Rosa centifolia major; sie läßt sich aber schwer vermehren und ist noch lange nicht in genügender Menge angebaut, daher auch Versuche mit Masseneinfuhr thrazischer Rosen gemacht wurden. Für 1 kg Rosen (Blumenblätter und Kelch) wurden in Leipzig 50 Pfennige bezahlt.

Der Boden, auf welchem die harte und schnell wachsende thrazische Rose gedeiht, muß leichter, kalkreicher phosphorsäurearmer, kalireicher Lehmboden mit mäßigem Stickstoffgehalt sein. Bei der Bepflanzung sind auf 1 ha 20000 Stücke zu rechnen. Vom dritten Jahre ab gibt die thrazische, erst vom fünften ab die Centifolie vollen Ertrag. Die thrazische Rose wird aller 10 Jahre über der Erde abgeschnitten und kann dann 50 Jahre dauern. Da die Rosen einen Transport nicht vertragen, sondern frisch gepflückt verarbeitet werden müssen, so kommt nur die nächste Umgebung von Leipzig für die Rosenanpflanzungen in Frage. Am meisten bewährt hat sich die wurzelechte Centifolie. (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 1365, 1608—9, 1885, S. 1326). Auch die Gebrüder Schultheiß in Steinfurth haben Rosenkultur in größerem Maßstabe eingerichtet und Versuche der Rosenölgewinnung angestellt. 25 kg Centifolienblätter ergaben 16 g Oel (0,064 Prozent), dagegen Bourbon-, Remontant- und Theerosen nur 6 g Oel (0,024 Prozent). Das gewonnene Oel übertraf das türkische an Wohlgeruch und Gefrierbarkeit (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 46, 213.) Schimmel & Komp. haben aber jedenfalls die Rosenölerzeugung mit größerem Erfolge betrieben; wenigstens ist von der andern Firma in den letzten Jahren nichts zu hören gewesen. Wie sehr man in Bulgarien die deutsche Konkurrenz fürchtet, geht aus dem sehr geheim gehaltenen Verbote der

Ausfuhr von Rosenstöcken aus Bulgarien hervor. Trotz alledem befinden wir uns in einem Punkte gegenüber dem Balkan im Nachteile: nur die verschlossenen, noch nicht von der Sonne beschienenen Blüten sind bekanntlich zur Destillation verwendbar, was in Bulgarien keine Schwierigkeit hat, da dort die Ernte schon im Mai erfolgt, bei uns aber der späten Ernte mit dem zeitigen Sonnenaufgange wegen seine Schwierigkeiten hat. Deutsches Oel erzielt ungefähr den doppelten Preis wie türkisches, weil nach dem Erstarrungspunkte verkauft wird und dieser bei deutschem wesentlich höher liegt, auch letzteres unzweifelhaft rein und unverfälscht ist.

Seit 1886 bringen Schimmel & Komp. auch Rosenwasser in den Handel, welches durch Destillation von gleichen Gewichtsteilen Rosen und Wasser erhalten und gern gekauft wird. Es dient in der Parfümerie, wie zur Bereitung von Rosenlikör. Endlich wird seit 1889 auch Rosenpomade durch Enfleurage bereitet, welche der französischen an Güte gleichkommt, und hieraus nach einem besonderen Verfahren Extrait bereitet. Ein zusammenhängender Landstrich von 500000 qm in unmittelbarer Nähe von Leipzig ist im Spätherbst 1889 mit 250000 Stück Rosen bepflanzt worden, so daß die Rosenkultur und Rosenölgewinnung in Deutschland eine gute Zukunft haben dürfte (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 361, 547. — 13, 1889, S. 1359).

Physikalische Eigenschaften des Rosenöls. Vorsichtig destilliertes Rosenöl ist farblos bis schwach grünlich, färbt sich aber leicht gelb. Der Geruch ist unangenehm stark und durchdringend, kaum rosenähnlich, aber in gehöriger Verdünnung äußerst fein und rein rosenartig, bei türkischem Oele brenzlich. Den Geschmack kann man als milde und schwach süßlich, nach Christoff als bitter, scharf und brennend bezeichnen. Die Konsistenz ist bei verschiedenen Oelen und weiter für dasselbe Oel bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden; so ist türkisches Rosenöl bei + 18 bis 20°, deutsches dagegen erst über + 28° flüssig (Poleck). Das erstarrte Rosenöl bildet unter 0° eine butterartige Masse, in der glänzende durchsichtige Krystallnadeln oder Blättchen verteilt sind. Der Erstarrungspunkt liegt für türkisches Rosenöl bei 10 bis 20° C., und zwar für die feineren Oele bei 10 bis 15° C., für die minder guten (aus wärmeren, tiefer liegenden Gegenden stammend) bei 15 bis 30° C. (Industriezeitung 24, 1883, S. 443). Deutsches Rosenöl erstarrt dagegen in der Regel schon bei + 32° C., ist also viel stearoptenreicher. Die Dichte des Rosenöls liegt zwischen 0,83 und 0,89; für türkisches Rosenöl nach Baur bei 0,87 bei 18°, nach E. Moride (Savonnerie 1, 1884, p. 127) bei 0,8912 bei 15,5°; für deutsches bei 0,879 (21°). Als Siedepunkt des Rosenöls wird 229° angeführt. Das Oel ist schwach rechtsdrehend (bei 100 mm Länge + 4°) und reagiert völlig neutral. In Alkohol ist es weniger löslich als irgend ein anderes ätherisches Oel, nämlich in Alkohol von D = 0,806 bei 14° zu 0,75 Prozent, bei 22° zu 3,3 Prozent. Dagegen ist es in Aether und Oelen sehr leicht löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Das Rosenöl ist, jedenfalls infolge seines hohen Preises, chemisch noch nicht genügend untersucht, so daß man über seine Zusammensetzung nur unvollkommene Kenntnis besitzt. Es besteht zweifellos aus zwei Anteilen, einem flüssigen und einem festen, von denen nur der erstere Geruch besitzt, der zweite dagegen, das Stearopten, völlig geruchlos ist.

Da die beiden Bestandteile in wechselnden Verhältnissen gemischt sind, so erklärt es sich, daß die ältesten Analysen des Rosenöles, die von Th. de Saussure von Blanchet und Sell und von Göbel herrühren, aber für das Rosenöl selbst gelten, abweichende Resultate ohne wissenschaftlichen Wert ergaben. Das Rosenölstearopten läßt sich in der Weise gewinnen, daß man dem Rosenöl 3 Teile Weingeist (von 33°) beimischt, worauf sich das Stearopten krystallinisch ausscheidet. Man sondert es von der alkoholischen Lösung und löst es in Aether, woraus man es durch Weingeist niederschlägt. Hierauf wäscht man es mit Weingeist rein, bis alles Eläopten beseitigt ist. Es riecht alsdann nicht mehr nach Rosenöl, ist völlig weiß und krystallinisch, wird bei + 25° butterartig, schmilzt bei + 35° und erstarrt wieder bei + 34°. Sein Siedepunkt liegt bei 280 bis 300°; beim Sieden riecht es nach kochendem fettem Oel, ohne daß es Zersetzung erleidet. Bei sehr hoher Temperatur brennt das Stearopten an und verbrennt mit heller, nicht rußender Flamme. In Alkohol ist es schwer, in Aether leicht löslich (Maier). Die Zusammensetzung des Stearoptens entspricht der Formel $C_nH_{2n}$; es ist also ein Kohlenwasserstoff, der möglicher Weise in die Reihe des Aethylens gehört. Zur gleichen Formel für das Stearopten gelangte auch F. A. Flückiger bei seiner Untersuchung des Rosenöles von Mitcham (Zeitschrift für Chemie 13, 1870, S. 126). Die Dampfdichte des Stearoptens ließ sich wegen Zersetzlichkeit desselben in der Hitze nicht feststellen. Der Schmelzpunkt lag bei 32,5°; bei 150° begann Dampfbildung, bei 273° das Kochen. Bei 275° wurde das Stearopten braun, bei 300° schwarz. Chromsäure veränderte es wenig; nur machte sich ein schwacher Acroleïngeruch bemerklich. Rauchende Salpetersäure oxydierte das Stearopten zu Bernsteinsäure und geringen Mengen Oxal- und Buttersäure, vielleicht auch Valerian- und Ameisensäure. Flückiger hält das Stearopten für einen Paraffinkohlenwasserstoff. — Der flüssige Anteil des Rosenöles ist nach J. H. Gladstone (Chem. News. 24, 1871, p. 283. Jahresb. d. Chemie 1872, S. 813) sauerstoffhaltig, besitzt D = 0,881 und siedet bei 216°. Er ist optisch inaktiv. R. Baur glaubt, daß Stearopten und Eläopten des Rosenöles sich zu einander verhalten, wie Kohlenwasserstoff und Aldehyd (Dingl. polyt. Journ. 204, 1872, S. 253). Reines Stearopten nimmt nämlich an der Luft oder bei sehr schwacher Oxydation sehr bald Rosengeruch an. Dabei steigt der Wasserstoffgehalt, während der Schmelzpunkt sinkt. Man könnte also Stearopten in Eläopten verwandeln und würde hierdurch den wirklichen Wert des Oeles beträchtlich erhöhen, da nur der flüssige Bestandteil des Rosenöles Träger des Geruches ist. Aber im Handel dient nun einmal der Erstarrungspunkt des Oeles als Maßstab für die Güte desselben, so daß es wichtiger ist, das Eläopten in Stearopten zu verwandeln; auch dies hat Baur durchgeführt. Durch häufiges Erkälten von Rosenöl und Abcentrifugieren des flüssig gebliebenen Anteiles erhält man schließlich letzteren so rein, daß er auch bei —15° keine Ausscheidung mehr gab und sich in 75 prozentigem Alkohol leicht auflöste. Nun wurde Zink mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure übergossen und etwas Eläopten zugetropft. Das Ganze blieb ein paar Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nur der sich an der Oberfläche bildende Schaum wurde immer entfernt und mit 75 prozentigem Alkohol gewaschen, bis Wasser im Filtrat keine Trübung mehr gab, alsdann umgeschmolzen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Körper schmolz bei 33° C. und hatte alle Eigenschaften des Rosenölstearoptens, so daß letzteres also aus dem Eläopten durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff entstanden wäre. — Das Stearopten des Rosenöles ist jedenfalls sehr kohlenstoffreich, so daß sich aus der Analyse schwer entscheiden läßt, ob es der Reihe $C_nH_{2n}$ oder $C_nH_{2n+2}$ angehört; wahrscheinlich ist das letztere, da es von kochender rauchender Salpetersäure nur langsam angegriffen wird, wie ein Paraffin. Da es bei 272° zu sieden beginnt, so ist es wahrscheinlich, daß wir in dem Rosenölstearopten normales Hexadekan $C_{16}H_{34}$ haben (perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 21° schmelzen und bei 278° sieden); allerdings jedenfalls im Gemisch mit anderen Substanzen (vergleiche Roscoe, ausführl. Lehrb. d. Chemie 3, 1884, S. 600, 602). Nach F. W. Semmler steht das Eläopten des Rosenöles vermutlich in Beziehung zum Geraniol, während W. Markownikoff im Eläopten zwei Körper $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$ fand. Eckart und Poleck stellten seine Gleichheit mit Geraniol fest; es ist schwach linksdrehend. Das Stearopten beginnt bei 70° zu sieden und liefert etwa 5 Prozent Aethylalkohol als Destillat. Nach Schimmel & Komp. besteht es aus einem bei 22° und einem bei 40 bis 41° schmelzenden Anteil (Berl. Ber. 23, 1890, S. 1099, 3191. — Chemik. Ztg. 15, 1891, S. 32. — Bericht Okt. 1890).

Somit besteht das Rosenöl aus einem Gemisch paraffinartiger Kohlenwasserstoffe (Stearopten) und Geraniol (Elaropten). Am meisten Interesse hat das Stearopten erregt, weil man glaubte, je mehr davon ein Rosenöl enthalte, je leichter es erstarre, desto besser sei es. Bis zu einem gewissen Grade ist das ja richtig, insofern Verfälschungen durch fremde Oele natürlich den Erstarrungspunkt herabmindern; man gleicht das aber durch Zusatz fester Substanzen wieder aus, und der Geruch des Rosenöls kommt allein dem flüssigen Anteile zu. Der Gehalt verschiedener Oele an Stearopten ist oft ermittelt worden. Flückiger fand in zweifellos echtem Oele von Schimmel & Komp. 28,86 Prozent Stearopten, in angeblich reinem türkischem Rosenöl nur 9,2 Prozent. Schimmel & Komp. selbst führen 1889 für ihr Oel 32,5 und 34 Prozent Stearopten, für türkisches Oel 12 bis 14 Prozent an. Die Abscheidung des Stearoptens geschieht am besten in der Weise, daß man 50 g Oel mit 500 g Weingeist (75 Prozent) auf 70 bis 80° erwärmt und dann auf 0° abkühlt, wobei sich das Stearopten fast quantitativ ausscheidet. Das Stearopten wird alsdann von neuem mit 200 g Spiritus in gleicher Weise behandelt, worauf es in der Regel rein ist. Das Eläopten des Rosenöls bringen Schimmel & Komp. als stearoptenfreies oder flüssiges Rosenöl in den Handel; das Oel hat sich schnell beliebt gemacht; es ist sorgfältig vor Licht und Wärme zu schützen. — Von chemischen Reaktionen des Rosenöls sei noch erwähnt, daß dasselbe Jod unter allmählicher Verharzung löst, durch Schwefelsäure ruhig und durch Salpetersäure unter Aufschäumen gelöst wird. Aus den sauren Lösungen scheidet Wasser eine fett- oder wachsartige Substanz aus.

Verfälschungen. Kein ätherisches Oel wird häufiger verfälscht als Rosenöl. Die gewöhnlichsten Zusätze sind indisches Grasöl (Andropogonöl) und Walrat. Das Grasöl wird über Konstantinopel nach Bulgarien gebracht und führt verschiedene Namen (Rosia-, Idris-, Ingweröl); es wird erst mit Citronensaft behandelt und dann gebleicht, ehe es zur Verfälschung dient. Das Bleichen geschieht durch Aufstellen in flachen Schalen in die Sonne. So behandeltes Grasöl riecht kaum noch scharf, vielmehr sehr rosenähnlich und soll zu 80 bis 90 Prozent zugemischt werden. Das Oel wird seltener dem fertigen Oele beigemischt, häufiger schon in den Blasen über die Rosenblätter gespritzt. Weiter sollen auch echtes Geraniumöl, Rosenholzöl, Sandelholzöl, und von festen Stoffen außer Walrat Paraffin und Fette zugesetzt werden.

Die Prüfung auf Verfälschungen ist mitunter einfach, meist schwierig. Das Rosenöl wird zunächst geschmolzen; dann gießt man etwas davon in ein cylindrisches Gefäß, welches 20 bis 40 ccm faßt, und läßt erstarren. Hierauf schmilzt man in der Wärme der Hand. Die Kryställchen müssen durchsichtig klar sein und in der obersten Schicht des geschmolzenen Oeles schwimmen. Beim Wiedererstarren des völlig verflüssigten Oeles müssen zuerst in der oberen Schicht wieder Krystalle erscheinen. — Werden gleichviel Tropfen Rosenöl und konzentrierte reine Schwefelsäure auf einem Uhrglase vermischt, so müssen Geruch und Farbe unverändert bleiben (Seifenfabrikant 9, S. 383). — Bei sehr vorsichtiger Arbeit gibt nach Baur auch das Drehungsvermögen des Oeles einen Anhalt. — Nach Heppe ist auch das Eintröpfeln von Rosenöl in eine alkoholische Phenolphtaleinlösung, welche auf die rote Farbe eingestellt ist, zu empfehlen, da echtes Rosenöl stets neutral ist. Auch A. Kremel empfiehlt diese Probe ganz besonders (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 19). — Salpetersäure und Jod zeigen gegen die meisten ätherischen Oele ein anderes Verhalten als gegen Rosenöl. — Die Prüfung des Rosenöles nach der

Pharmakopöe II erfolgt in der Weise, daß man 1 Teil Rosenöl mit 5 Teilen Chloroform löst und alsdann 20 Teile Weingeist hinzusetzt. Hierbei müssen sich Krystallflitter des Stearoptens ausscheiden, die man allenfalls wägen kann. — Auch der Erstarrungspunkt kann als Anzeichen der Reinheit eines Rosenöles dienen, falls man sich gleichzeitig von der Abwesenheit fremder fester Körper überzeugt. — Walrat oder Paraffin im Rosenöle lassen sich leicht erkennen. Schon beim Erstarren des geschmolzenen Oeles zeigt sich ein abweichendes Verhalten. Weiter ist Stearopten des Rosenöles leichter, Walrat schwerer als das Eläopten des Oeles, so daß sich letzteres leicht am Boden absetzt und zur Schmelzpunktsbestimmung gezogen werden kann (schmilzt etwa bei 50°). Weiter erzeugt so verfälschtes Oel auf Papier bleibende Fettflecke. Am sichersten ist es, das Stearopten nach der Methode von Schimmel & Komp. abzuscheiden und dann 3 bis 5 g des Stearoptens am Rückflußkühler 5 bis 6 Stunden mit 25 g alkoholischer 5prozentiger Kalilauge zu kochen. Alsdann wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit heißem Wasser übergossen. Das Stearopten scheidet sich aus und wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen; die wässerigen Flüssigkeiten schüttelt man mit Aether aus, um noch suspendiertes Stearopten zu beseitigen. Endlich säuert man die wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und zieht abermals mit Aether aus. Der ätherische Auszug enthält Walrat, die Säuren etwa vorhandenen Fettes u. s. w. Paraffin würde sich allerdings beim Stearopten befinden, läßt sich aber nicht gut zur Verfälschung des Rosenöles benutzen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452). — Nach Heppe kann man Walrat auch ausscheiden, indem man das Rosenöl mit dem zweifachen Volumen Eisessig schüttelt; ein wenig Stearopten soll freilich auch ungelöst bleiben.

Verwendung. Das Rosenöl ist in der Parfümerie im weitesten Sinne des Wortes eins der gesuchtesten Oele. Medizinisch wird es nicht benutzt, dient aber ebenfalls zum Parfümieren einiger pharmazeutischer Präparate. Oft wird auch Rosenwasser und Rosenessenz benutzt. Das Rosenwasser erhält man, wie schon mehrfach erwähnt, als Nebenprodukt bei der Destillation der Rosen mit Wasser, stellt es auch als einziges Produkt in gleicher Weise her. Eine viel weniger feine Sorte Rosenwasser ergibt sich beim Schütteln von Wasser mit Rosenöl. Rosenessenz ist der alkoholische Auszug der Rosenpomaden, für minder feine Sorten die weingeistige Lösung von Rosenöl. Man unterscheidet sechs Rosenessenzen: Extrait de roses triple, de roses blanches, de roses-thé, de roses moussues, de rose double und de rose de Chine. Nur bei der Tripleessenz wird ausschließlich Rosenpomade oder Rosenöl verwendet (1 l rektifizierten Weingeist + 1 kg Pomade; oder 1 l Weingeist + 22,5 g Rosenöl); in allen anderen Fällen gibt man andere Essenzen oder ätherische Oele zur Erzeugung der Geruchsabart hinzu.

## 127. Das Spiräaöl oder Spierstaudenöl

wird aus Kraut und Blüten der Spierstaude (Spirae Ulmaria L.) durch Destillation mit Wasser oder Wasserdampf gewonnen. Die Unterfamilie der Spiräeen gehört zur Familie der Rosaceen. Ursprünglich verwendete man nur die Blüten der Spiräe aus denen Pagenstecher 1835 ein ätherisches Oel gewann. Dasselbe bestand aus „Salicylhydrür“, d. h. Salicylaldehyd $C_6H_4(OH)COH = C_7H_6O_2$, weiter einen Terpen $C_{10}H_{16}$ und einem krystallinischen kampherähnlichen Körper. Den Salicylaldehyd kann man mit Kalilauge weglösen und mit Schwefelsäure wieder ausscheiden oder an saure schwefligsaure Alkalien binden und so gewinnen. Genauer untersuchte W. Wicke (Liebigs Annalen 83, 1852, S. 175) die physiologischen und chemischen Verhältnisse der Spiräen. Er erhielt Salicylaldehyd aus Kraut und Wurzelstock der Spiraea Ulmaria, aber auch aus einer Reihe anderer Spiräen (Sp. digitata, lobata, Filipendula u. s. w.) Die durch Kultur erzeugte gefüllte Varietät von Sp. Ulmaria gab bei der Destillation besonders hohen Ertrag an Oel. Merkwürdigerweise kann man nur aus krautartigen Spiräen ein Oel erhalten, dessen wesentlicher Bestandteil Salicylaldehyd ist; die stauden- und strauchartigen Spiräen geben bei der Destillation mit Wasser reich-

liche Mengen von Blausäure (so z. B. Sp. Aruncus, sorbifolia), enthalten also Amygdalin. Die Bildung von Salicylaldehyd bei der Destillation der erstgenannten Pflanzen deutet dagegen auf einen Gehalt dieser Pflanzen an Salicin hin. Das Salicin ist ein Glykosid und besitzt die Formel $C_{13}H_{18}O_7$ (= $C_6H_4(CH_2OH)OC_6H_{11}O_5$ Orthooxybenzylglykosid) und läßt sich am besten aus Weidenrinde darstellen; es ist das erste synthetisch dargestellte Glykosid. Durch oxydierende Agentien verwandelt sich Salicin in Salicylaldehyd und Traubenzucker: $C_{13}H_{18}O_7 + O = C_6H_4\,OHCOH + C_6H_{12}O_6$. Das ätherische Spiräaöl ist sehr wohlriechend, gleichzeitig gewürzhaft und schwach bittermandelartig, und besitzt einen brennenden Geschmack. Das Oel ist im Wasser ziemlich löslich, daher man es unter Kohobieren gewinnen muß. Das Oel ist ziemlich kostbar und findet daher kaum Verwendung. Bemerkt sei noch, daß Salicylaldehyd (eine Flüssigkeit) leicht durch Oxydation in die krystallisierende Oxybenzoë- oder Salicylsäure $C_6H_4\,OHCOOH$ übergeht.

## 128. Das Bittermandelöl.

Oleum amygdalarum amararum. Essences d'amandes amères. Bitter almonds oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Mandelbaum (Amygdalus communis L.) stammt aus Nordafrika oder dem Orient, wird aber überall in den wärmeren Klimaten, sogar in Süddeutschland kultiviert. Er gehört zur Familie der Drupaceen oder Steinfrüchtler, und tritt in mehreren Varietäten auf, von denen namentlich var. dulcis und var. amara, süße und bittere Mandeln, wichtig sind. Die süßen Mandeln enthalten fettes Mandelöl und ein ungeformtes Ferment, das Emulsin; beide Substanzen sind auch in den bitteren Mandeln enthalten, außerdem aber die Muttersubstanz des ätherischen Bittermandelöls, das Glykosid Amygdalin. Sonach läßt sich Bittermandelöl nur aus den bitteren Mandeln gewinnen. Dieselben sind meist kleiner und spitziger als die süßen und werden hauptsächlich aus Algier und Mogador (Nordafrika), wie von Majorka bezogen. Die Mandeln sind übrigens die Kerne der Steinfrucht des Mandelbaums. Süße Mandeln enthalten 45 bis 55 Prozent fettes Oel, bittere nur 30 bis 50 Prozent davon. Zum Verständnis der Gewinnung des ätherischen Mandelöls muß vorausgeschickt werden, daß dasselbe durch Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin entsteht, und zwar bei der nach folgender Gleichung verlaufenden Gärung:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + HCN + C_6H_5COH$$

Amygdalin + Wasser = Traubenzucker + Blausäure + Benzaldehyd.

Das Benzaldehyd ist der wesentliche Bestandteil des reinen Bittermandelöls. — An Amygdalin reich sind auch die Samenkerne einer ganzen Reihe anderer Steinfrüchtler, namentlich die von den Steinschalen befreiten Pfirsichkerne. Da die letzteren zur Zeit in großen Massen aus der Levante in den Handel kommen, so werden sie statt der teureren bitteren Mandeln fast ausschließlich zur Gewinnung des Bittermandelöls benutzt (Seifenfabrikant 9, 1889, S. 334) .Endlich findet sich Amygdalin auch in den Blättern des Kirschlorbeers, der Pfirsiche, der schwarzen Kirsche, des Mandelbaums u. s. w. Aus diesen Blättern wird das Oel ebenfalls dargestellt (siehe Kirschlorbeeröl).

Anmerkung. Nach Greshoff liefern auch die Rinde von Pygeum parviflorum und latifolium (Amygdaloen) und die Blätter von Gymnema latifolium Wallich (Asklepiacee) Bittermandelöl (Chemik. Ztg. 15, 1891, S. 96).

Die Gewinnung des Bittermandelöls geschieht nach M. Pettenkofer (Liebigs Annalen 122, 1862, S. 77, 81) am besten wie folgt. Die zerkleinerten Mandeln (gröbliches Pulver) werden in gelinder Wärme sehr stark ausgepreßt. Die Preßkuchen zerstößt man und trägt 12 Teile des Pulvers in 100 bis 120 Teile kochendes Wasser unter Umrühren ein. Den Brei läßt man 15 bis 30 Minuten bei 100° stehen und dann erkalten. Hierauf mischt man 1 Teil frisches Bittermandelpulver mit 6 bis 7 Teilen Wasser angerührt, hinzu, und läßt 12 Stunden stehen. Nach dieser Zeit destilliert man bei mäßiger Erhitzung ab. — Die gewöhnliche Art der Gewinnung des Bittermandelöls beginnt mit dem Auslesen der Mandeln, Pfirsichkerne u. s. w. Angefaulte oder schimmlige Kerne werden beseitigt. Bei bitteren Mandeln ist weiter das Schälen zu empfehlen, was entweder durch einfaches Hin- und Herreiben in einem rauhen Sacke oder durch mehrstündiges Einweichen in kaltes Wasser (8 bis 10, ja 12 bis 24 Stunden) geschieht*), worauf die Mandeln auf eine Schälmaschine kommen. Nunmehr empfiehlt es sich die Kerne bei 25 bis 30° möglichst zu trocknen, worauf man möglichst fein zerkleinert. Hierbei bedient man sich zuerst der Quetschwalzen, dann wohl noch eines Stampfwerkes. Es folgt nun die Gewinnung des fetten Oels, welche in der Regel durch Pressung (ohne Wasserzusatz, zweimal kalt, einmal warm; siehe 1. Teil, S. 242), seltener durch Extraktion mit Petroleumäther geschieht. Im letzteren Falle bleibt Amygdalin und Emulsin ungelöst; auch das Dämpfen der Rückstände ist zulässig, da hierbei Emulsin als Eiweißstoff unwirksam wird. Doch muß man in diesem Falle behufs Einleitung der Amygdalinzersetzung frisches Emulsin (frische Mandeln) zusetzen. Die beim Pressen erhaltenen Preßkuchen werden sorgfältig zerkleinert, was z. B. auf einem Kollergange geschieht, worauf das Pulver abgesiebt wird. Hierzu kann man sich einer Siebmaschine bedienen, z. B. der von A. Zemsch in Wiesbaden gebauten, deren Einrichtung aus **Fig. 83, Taf. VIII**, hervorgeht. In einem nach unten durch herausnehmbares Siebgewebe, sonst allseitig massiv geschlossenem Kasten liegt die für Hand- und Maschinenbetrieb eingerichtete Bürstenwalze, welche höher oder tiefer gestellt werden kann und um die sich die aus Stahldraht oder Borsten hergestellte Bürste spiralisch windet. Durch eine verschließbare Oeffnung des Deckels wirft man das abzusiebende Material ein und preßt es durch Umdrehung der Walze immer von neuem gegen das Sieb. Das abgesiebte Mehl fällt in ein untergestelltes Gefäß und ist nunmehr zur Gewinnung des ätherischen Oels fertig. Man rührt das Mehl mit dem 4 bis 6fachen Gewichte an Wasser von 40 bis 50° an (später mit Bittermandelwasser, dem Nebenprodukt der Destillation), mitunter unter Zugabe von Preßkuchenmehl aus süßen Mandeln, und läßt etwa 6 Stunden stehen. Es kann dies sogleich in den Destillierblasen geschehen. Die Gärung geht vor sich, sofern die Temperatur nicht bis 80° steigt, worauf Rücksicht zu nehmen ist. Die Destillation erfolgt mit direktem Dampfe. Zuerst muß man vorsichtig erhitzen, weil lebhafte Schaumbildung stattfindet. Sobald aber ruhiges Kochen beobachtet werden kann, beschleunigt man die Destillation durch Verstärkung des Dampfstromes. Die Kühlung muß eine ausgezeichnete sein, damit nicht Blausäure in den Arbeitsraum eintritt; am

*) Nicht unbedenklich, da leicht die Zersetzung von Amygdalin eintreten kann.

besten verbindet man Ende des Kühlers und Vorlage luftdicht und bringt kurz vor dieser Stelle im Kühlrohr ein über das Dach des Hauses führendes Gasableitungsrohr an. Da das Oel im Wasser etwas löslich ist, so muß man mehrere Vorlagen kaskadenartig angeordnet aufstellen; das Oel sammelt sich am Boden, das Bittermandelwasser fließt oben ab. Letzteres dient zunächst zum Anrühren neuer Portionen von Preßkuchen, ist aber auch ein Handelsartikel.

Bittermandelwasser wie Bittermandelöl enthalten Blausäure gelöst. Die Befreiung des Bittermandelöls von der Blausäure ist eine wichtige Arbeit, da sie allein dem Oele den reinen feinen Geruch erteilt, welchen dasselbe besitzen soll. Es sind verschiedene Methoden dafür vorgeschlagen worden, welche hauptsächlich darauf hinauslaufen, die Blausäure an eine Base zu einem unlöslichen, jedenfalls aber nicht flüchtigen Cyanid zu binden, und alsdann das reine Bittermandelöl nochmals abzudestillieren. Eine gewöhnliche Methode ist die, das Bittermandelöl mit Eisenchlorür und Kalkwasser zu schütteln; das Eisenchlorür wird durch das im Kalkwasser enthaltene Kalkhydrat unter Ausscheidung von Eisenhydroxydul zersetzt; letzteres bindet den Cyanwasserstoff zu Eisencyanür. Das Oel wird dann im Dampfstrom abdestilliert. Statt des Eisenchlorürs läßt sich auch Eisenvitriol verwenden (10 Teile Bittermandelöl, 6 Teile gelöschter Kalk, 3 Teile Eisenvitriol und das nötige Wasser). Man muß längere Zeit unter häufigem Umrühren stehen lassen, ehe man abdestilliert. Umständlicher ist die von Tilden angegebene Methode, nach welcher man das Benzaldehyd in seine Verbindung mit $NaHSO_3$ überführen, mechanisch von der anhängenden Flüssigkeit befreien und hierauf durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung zersetzen soll. Nicht sicher genug ist das Verfahren von Laurent, wobei bei sehr vorsichtiger Destillation zuerst Blausäure (120°), später blausäurefreies Bittermandelöl (225°) übergeht. Der Blausäuregehalt verschiedener Bittermandelöle ist von J. O. Braithwaite (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 77) zu 4,15 bis 6,38 Prozent gefunden worden. Der Verlust bei der Beseitigung der Blausäure aus dem Bittermandelöl beträgt aber 6 bis 10 Prozent.

Was die Ausbeute anlangt, so beträgt dieselbe: bei bitteren Mandeln 0,87 Prozent, bei Pfirsichkernen fast ebensoviel, bei den Blättern des Kirschlorbeers 0,7 Prozent, bei den Blättern von Schwarzdorn (Schlehe) 0,23 Prozent, endlich bei der Rinde der Traubenkirsche (Prunus Padus L.) 0,48 Prozent (nach Maier). Preßkuchen von bitteren Mandeln ergaben nach Hirzel 0,43 Prozent Bittermandelöl. — Je höher der Ertrag an Oel, desto größer ist auch der Gehalt des letzteren an Blausäure; es liefern z. B. bittere Mandeln 0,3 Prozent Blausäure, Pfirsichkerne 0,2 Prozent und Kirschkerne 0,16 Prozent (Maier).

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Bittermandelöl ist gelblich gefärbt; das reine bildet dagegen eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche dickflüssig ist und beim Stehen an der Luft sich gelb färbt, auch wegen Sauerstoffaufnahme Krystalle (von Benzoësäure $C_6H_5COOH$) ausscheidet. Das Oel besitzt einen starken Geruch nach bitteren Mandeln, sowie einen herb aromatischen, angenehmen, etwas brennenden Geschmack. Blausäurehaltiges Bittermandelöl ist natürlich giftig. Die Dichte des reinen Benzaldehyds ist 1,0636 bei 0° oder 1,0504 bei 15°; sein Siedepunkt

179°. Dagegen hat Bittermandelöl D = 1,036 bis 1,072; das rohe ist spezifisch schwerer als das reine; das frische spezifisch leichter als das alte. Braithwaite fand für rohes Oel D = 1,065 bis 1,072, Flückiger 1,061 bis 1,065; letzterer für reines Oel 1,0504, während Kopp 1,036 und Liebig 1,044 anführen. Die gewöhnlich angenommene Dichte ist 1,043. Der Siedepunkt liegt bei 180°. — Das Bittermandelöl ist optisch inaktiv, reagiert im chemisch reinen Zustande neutral; blausäurehaltiges oder altes Bittermandelöl zeigt saure Reaktion. Es löst sich in 30 Teilen Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Erhitzt man es an Luft, so brennt es an und verbrennt mit leuchtender und rußender Flamme.

### Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die Geschichte des Bittermandelöles reicht bis in sehr frühe Zeit zurück. Die chemische Erkenntnis derjenigen Vorgänge, welche bei Bildung des Oeles stattfinden, wie der Zusammensetzung des Oeles selbst, ist indessen neuerer Zeit vorbehalten geblieben. Schon Anfang des neunzehnten Jahrhunderts war durch Bohm bekannt geworden, daß das wässerige Destillat der bitteren Mandeln Blausäure enthält. Schrader und Matrès beobachteten später, daß man bei der Destillation der Mandeln mit Wasser ein ätherisches Oel erhält. Vogel fand, daß dieses Oel an der Luft oder unter dem Einflusse von Sauerstoff oder Chlor sich in einen krystallinischen Körper verwandelt, und Robiquet wies nach, daß letztere Substanz saure Eigenschaften besitzt. Auch erhielt er aus Kirschlorbeerblättern ein mit dem Bittermandelöl identisches flüchtiges Oel. Stange erkannte das Oxydationsprodukt des Bittermandelöles als Benzoësäure. Robiquet und Boutron-Charlard machten endlich die wichtige Entdeckung, daß vom fetten Oele befreite bittere Mandeln auf Zusatz von Wasser das Bittermandelöl ergaben. Indem sie die Preßrückstände der bitteren Mandeln mit kochendem Alkohol auszogen und den Auszug eindampften, erhielten sie Harz, einen flüssigen Zucker und eine krystallinische stickstoffhaltige Verbindung, welche sie Amygdalin nannten. Aber sie konnten aus dem Amygdalin in keiner Weise Bittermandelöl erhalten. Sie wiesen endlich noch nach, daß süße Mandeln kein Amygdalin enthalten, und daß letzteres bei Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure lieferte. Erst Liebig und Wöhler war es vorbehalten, Klarheit über alle diese Umstände zu verbreiten (Liebigs Annalen 22, S. 1). Sie zeigten, daß die bitteren, wie die süßen Mandeln ein eigentümliches Ferment, die Synaptase oder das Emulsin enthalten, welche das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin bei Gegenwart von Wasser in Benzoylwasserstoff (Benzaldehyd), Blausäure und Krümelzucker (Glykose, Traubenzucker) verwandelt. Als Produkt der Umsetzung von Blausäure tritt bei der Reaktion auch Ameisensäure auf. Durch kochendes Wasser oder Erhitzen mit Weingeist wird die Wirkung des Emulsins aufgehoben, weshalb man aus mit Wasser oder Alkohol gekochten bitteren Mandeln kein Bittermandelöl erhalten kann. W. Johannsen (Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 176) hat nachgewiesen, daß das Amygdalin seinen Sitz ausschließlich in den Parenchymzellen der Kotyledonen der bitteren Mandeln hat, während das Emulsin außer in der Keimwurzel und der Keimknospe noch in den Fibrovasalsträngen der Kotyledonen vorkommt. Die bittere Mandel enthält soviel Emulsin, daß sie mehr als das 40fache ihres eigenen Gehaltes an Amygdalin zu spalten vermag. Daß das Bittermandelöl die Blausäure nicht in inniger Verbindung enthalte, wie Ittner behauptete, wies Vogel dadurch nach, daß er die Blausäure durch Schütteln des Oeles mit Kalilauge oder Barytwasser, wie auch durch Destillation über Quecksilberoxyd beseitigte. Wöhler und Liebig beseitigten die Blausäure durch Schütteln mit Eisenvitriol und Kalkmilch, wobei sich Calciumferrocyanid $Ca_2Fe(CN)_6$ bildet, welche Methode man zum genannten Zwecke noch heute gewöhnlich verwendet. Trotz alledem ist die Blausäure dem Benzaldehyd nicht bloß beigemischt, sondern vielmehr, wie Fileti nachwies, als Phenyloxyacetonitril oder Mandelsäurenitril $C_8H_7ON$ darin enthalten, dessen Konstitution aus folgenden Formeln erhellt:

$CH_3COOH$ Essigsäure; $CH_3CN$ Essigsäure- oder Acetonitril.

$CH_2(C_6H_5)CN$ Phenylacetonitril: $CH(OH)(C_6H_5)CN$ Phenyloxyacetonitril.

Deshalb entsteht auch bei Behandlung von rohem Bittermandelöl in alkoholischer Lösung mit Zink- und Salzsäure Phenyläthylamin $C_6H_5C_2H_4NH_2$, während man aus einer Mischung von Benzaldehyd und Blausäure durch die gleiche Reaktion Methylamin $CH_3NH_2$ erhält (Roscoe). Nimmt man durchschnittlich 5 Prozent Blausäuregehalt im rohen Bittermandelöl an, so würde das einem Gehalte desselben von 24,26 Prozent Phenyloxyacetonitril entsprechen. Man kann sonach sagen:

Das rohe Bittermandelöl besteht aus 76 Prozent Benzaldehyd + 24 Prozent Phenyloxyacetonitril; doch ist hier die Voraussetzung gemacht, daß aller Cyanwasserstoff in Form der letztgenannten Verbindung vorhanden ist, was nicht richtig sein dürfte. Alle Nitrile von Oxysäuren sind leicht zersetzlich, daher bei Einwirkung von Quecksilberoxyd, Eisenoxydulhydrat u. s. w., Zerfall in Benzaldehyd und Blausäure mit sofortiger Bindung des letzteren stattfindet. Das reine Bittermandelöl sollte sonach nur Benzaldehyd enthalten. Solches „blausäurefreies“ Oel ist aber weniger haltbar als das blausäurehaltige; es unterliegt namentlich leicht der Oxydation zu Benzoësäure. Das Gleiche gilt auch von dem auf künstlichem Wege hergestellten Benzaldehyd, dem sogenannten künstlichen Bittermandelöl.

Die künstliche Darstellung des Benzaldehydes gelang zuerst Dumas und Peligot, welche von der Oxydation der Zimmtsäure ausgingen. Weiter stellte Mulder dasselbe durch Oxydation von Zimmtöl und Toel von Zimmtalkohol her. Kolbe gewann Benzaldehyd durch Reduktion von Benzoesäure und Baeyer aus Phtalsäure. Das zur technischen Darstellung benutzte Verfahren rührt von Lauth und Grimaux her und geht vom Benzylchlorid aus. Näheres darüber siehe unter Benzaldehyd. Das künstliche Bittermandelöl hat niemals ganz den feinen Geruch des natürlichen, weil es stets kleine Mengen unzersetzter Chlorverbindungen beigemischt enthält, welche auch den Geschmack beinträchtigen. Verbrennt man etwas von solchem Benzaldehyd und stülpt sofort ein innen benetztes Becherglas darüber, so nimmt das Wasser saure Reaktion an und zwar zeigt die Reaktion mit Silbernitrat, daß Salzsäure vorhanden ist. Deshalb und wegen seiner geringeren Haltbarkeit wird künstliches Bittermandelöl nicht so gern verwendet, wie das natürliche, obgleich es beträchtlich billiger ist (ungefähr den dritten Teil des echten kostet).

Von chemischen Reaktionen des Bittermandelöles ist weitaus die interessanteste die, daß es an der Luft sich zu Benzoësäure oxydiert ($C_6H_5COH + O = C_6H_5COOH$), welche sich häufig in Krystallen ausscheidet. Da die Benzoësäure anders riecht als Bittermandelöl, so wird hierdurch eine Geruchsveränderung bedingt. C. F. Schönbein macht darauf aufmerksam, daß die Oxydation des Bittermandelöles im Lichte viel schneller erfolgt als im Dunkeln (Liebigs Annalen 102, 1857, S. 129. — Journ. für prakt. Chemie 75, 1858, S. 73); seine Erklärung der Erscheinung ist, daß das ätherische Oel zuerst den Sauerstoff der Luft ozonisiert, was bekanntlich im Lichte besonders leicht erfolgt, und das Ozon alsdann die Oxydation des Benzaldehydes zu Benzoësäure besorgt. Sonach muß Bittermandelöl unter Luftabschluß und im Dunkeln aufbewahrt werden. — Weiter sei erwähnt, daß gewöhnliche Salpetersäure das Bittermandelöl nur beim Kochen nach und nach in Benzoësäure verwandelt; konzentrierte Schwefelsäure löst das Oel in der Kälte mit roter Farbe auf; Salzsäure verdickt das Oel und färbt es dunkler, ja kann die Bildung krystallinischer weißer Flocken veranlassen. Jod, Brom und Chlor werden aufgenommen, wobei das Oel chemische Veränderung erleidet. Saure Alkalisulfide bilden mit dem Benzaldehyd in Wasser lösliche krystallinische Verbindungen. Ammoniak verwandelt das Oel nach und nach in eine dickflüssige zähe Masse von gelblicher Farbe; alkoholische Kalilauge bewirkt Bildung von benzoësaurem Kalium.

Verfälschungen. Das Bittermandelöl wird mit Alkohol, Chloroform, künstlichem Bittermandelöl, Mirbanöl (Nitrobenzol), Cedernholzöl, Pomeranzenöl u. s. w. verfälscht; ja es kommt vor, daß künstliches Bittermandelöl als natürliches verkauft wird!

Was zunächst den Alkoholzusatz anlangt, so hat derselbe den Zweck, einen Wassergehalt des Bittermandelöles zu verdecken. Feuchtes Bittermandelöl wird nämlich in der Kälte trübe, was bei Zugabe von 3 bis 10 Prozent Alkohol nicht mehr stattfindet. Den Alkohol weist man in den zuerst übergehenden Destillaten des Oeles durch die Jodoformprobe nach. — Das künstliche Bittermandelöl enthält stets Spuren von Chlorverbindungen, so daß man einen Zusatz desselben zum echten Oel durch die oben angeführte Reaktion konstatieren kann (Verbrennen des Oeles). — Das Nitrobenzol oder Mirbanöl ($C_6H_5NO_2$) endlich erkennt man am leichtesten, indem man 2 ccm des zu prüfenden Oeles mit 34 ccm Spiritus von 45 Prozent Gehalt umschüttelt und das Ganze längere Zeit stehen läßt; das Nitrobenzol scheidet sich dann am Boden ab (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450). Ferner lösen sich 2 Tropfen reines Bittermandelöl in 100 Tropfen Wasser auf, was Nitrobenzol nicht thut. Weiter gibt auch die Dichte einen gewissen Anhalt, da Mirbanöl D = 1,18 bis 1,2 besitzt. Nach R. v. Wagner (Industriezeitung 1867, S. 194) setzt man dem Bittermandelöl bis zu 60 Prozent Mirbanöl zu; als Erkennungsmethode empfiehlt er, 5 ccm Oel mit 35 bis 40 ccm einer Lösung von saurem Natriumsulfit (D = 1,225) umzuschütteln, das Ganze auf 50 ccm zu bringen und in eine Bürette einzufüllen. Hierbei scheidet sich das Mirbanöl oben aus und kann dem Volumen nach gemessen werden. Nach K. List (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1727) läßt sich die Gegenwart von Mirbanöl daran erkennen, daß der Geruch desselben unverändert bleibt, wenn man es erst mit Sodalösung und Eisenvitriollösung, dann mit einem Ueberschusse einer Lösung von übermangansaurem Kalium erwärmt hat, während Bittermandelöl bei dieser Behandlung völlig geruchlos wird. J. Mopurgo behauptet, beim Erwärmen von Bittermandelöl mit Braunstein und Schwefelsäure verliere das Oel zuerst den angenehmen, später allen Geruch, während Mirbanöl hiervon unverändert bei Geruch belassen würde (Chem. Centralbl. 61, 1890, S. 879). Auch der Nachweis von Blausäure im Bittermandelöl ist häufig auszuführen. Zinin empfahl dafür folgende Methode (Bull. Soc. Chim. N. S. 12, 1869, p. 56). Das Oel wird mit dem 4 bis 5fachen Volumen an bei 8° gesättigter Salzsäure vermischt, worauf man 2 Stunden stehen läßt, abermals vermischt, und so wiederholt etwa 2 Tage arbeitet, wobei das Mischen unter guter Kühlung zu geschehen hat. Es scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche man mit Alkohol, dann mit Wasser wäscht. Sie bestehen aus der Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2 = 2\,C_6H_5\,COH + HCN$. In anderer Weise arbeitete Braithwaite; derselbe löste 1 g Oel in 5 g Alkohol + 45 g Wasser, versetzte mit einem Ueberschusse von ammoniakalischer Silberlösung, neutralisierte mit Salpetersäure, sammelte, wusch und wog den Niederschlag von Cyansilber. Nach Schimmel & Komp. sollen 10 bis 15 Tropfen Oel mit 2 bis 3 Tropfen Natronlauge (von 30 Prozent) geschüttelt werden, worauf man oxydhaltige Eisenvitriollösung zugibt, umschüttelt und mit HCl ansäuert: blauer Niederschlag (Bericht April 1890). — Endlich sei noch der von A. Kremel angeführten Reaktion gedacht, durch welche sich blausäurehaltiges Bittermandelöl und künstliches Bittermandelöl unterscheiden sollen (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 46): wird nämlich ersteres mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, alsdann der Ueberschuß der letzteren neutralisiert, so scheiden sich 40 bis 50 Prozent vom Gewicht das Bittermandelöl an Benzoin aus. Das künstliche Bittermandelöl liefert diese Reaktion nicht; Bittermandelöl aus Aprikosenkernen ergibt bedeutend weniger Benzoïn; blausäurehaltiges Kirschlorbeeröl überhaupt kein Benzoïn. Benzoïn ist ein polymeres Benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_2$ (= $C_6H_5\,CHOH\,CO\,C_6H_5$ Oxyphenylbenzylketon), welches farb- und geschmacklose, nicht riechende Krystalle bildet, die sich in heißem Wasser lösen und bei 137° schmelzen. G. Heppe (Chem. Centralbl. 61, 1, 1890, S. 879) weist darauf hin, daß gewöhnliches Benzaldehyd des Handels stets geringe Mengen chlorhaltiger Nebenprodukte enthält, daher man durch den Nachweis von Chlor gleichzeitig die Verfälschung mit Benzaldehyd konstatiert. Freilich muß man hierbei das Oel erst durch ein schmelzendes Gemisch von 2 Teilen Kalisalpeter und 1 Teil Aetznatron, beide chlorfrei, oxydieren, ehe man das Chlor als Salzsäure in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat nachweisen kann.

Verwendung. Das Bittermandelöl wird in der Parfümerie, der Seifenfabrikation, zur Herstellung von Likören und Konfituren, auch medizinisch verwendet. Die Bittermandelessenz der Parfümerien ist eine Lösung von 10 bis 20 g Bittermandelöl in 1 l Weingeist. Bei Verwendung des

Oels hat man auf den etwaigen Gehalt an Cyanwasserstoff Rücksicht zu nehmen, da dieser das Oel giftig macht. Bei der medizinischen Anwendung ist gerade dieser Blausäuregehalt wesentlich; man gibt solches Oel in Weingeist gelöst z. B. bei heftigen Paroxysmen von Gesichtsschmerz (Maier). Das reine, blausäurefreie Oel ist nicht giftig und gleicht in seinen Wirkungen anderen ätherischen Oelen.

Bittermandelwasser heißt das bei der Gewinnung des Bittermandelöles als Nebenprodukt erhaltene wässerige Destillat, welches etwas Benzaldehyd und Blausäure enthält, deutlich nach Bittermandelöl riecht und ebenfalls als Heilmittel benutzt wird. Oft stellt man es auch als einziges Produkt her. Nach M. Pettenkofer müssen die Mandeln erst entfettet werden, ehe man sie mit Wasser anrührt, weil sonst der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers schlecht ausfällt. Weiter hat derselbe Gelehrte beobachtet, daß längeres Macerieren mit Wasser insofern vorteilhaft ist, als man dann ein farbloses Bittermandelwasser erhält, welches sich viel später trübt, als ein aus nicht macerierten Preßkuchen erhaltenes Präparat. Als Cyanwasserstoffgehalt des schwach sauer reagierenden Bittermandelwassers führt Pettenkofer 0,216 bis 0,236 Prozent an. Nach Müller (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 784) soll man 2,5 kg beste bittere Mandeln zerstoßen, sieben und bei 30 bis 40° auspressen, die Preßkuchen abermals zerstoßen und sieben, das Pulver aber hierauf mit Wasser zu einer dicken Paste verarbeite und schließlich noch 100 ccm Spiritus einmischen. Auf das Sieb der Destillierblase soll zuerst Stroh, dann eine Lage der zu nußgroßen Stücken geformten Paste, dann wieder eine Lage Stroh kommen und sofort bis die Blase genügend beschickt ist. Ueber das Ganze werden 200 ccm Spiritus gegossen und 100 ccm Spiritus vorgelegt. Die Destillation wird bei mäßigem Feuer vorgenommen und ist in einer halben Stunde beendet. Aus 10 kg bitteren Mandeln erhält man mindestens 11 kg Bittermandelwasser.

## 129. Das Kirschlorbeeröl.

Der Kirschlorbeer (Prunus Laurocerasus L.) ist ein Strauch oder niederer Baum Südeuropas aus der Familie der Drupaceen, dessen immergrüne lederartige Blätter offizinell sind und nach der Macerierung mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdämpfen das Kirschlorbeeröl (Oleum Laurocerasi foliarum; Essence des feuilles de laurier-cerise; Laurel leaves oil, cherry-laurel oil) liefern. Man zerquetscht die Blätter mit Wasser, läßt 24 Stunden in mäßiger Wärme stehen, und destilliert alsdann ab. Das Kirschlorbeeröl ist gelb, in Geruch und Geschmack dem Bittermandelöl ähnlich und von der Dichte 1,061. Der Geruch ist sehr lieblich, weicht aber von dem des Bittermandelöles etwas ab. Das Kirschlorbeeröl ist in den Blättern nicht fertig gebildet enthalten; vielmehr findet sich in demselben nach Lehmann (1874) amorphes Amygdalin, das sogen. Laurocerasin, von der Formel $C_{40}H_{67}NO_{3} = C_{20}H_{27}NO_{11} + C_{20}H_{28}O_{13} + 6H_2O$, also ein Gemisch aus Amygdalin und Amygdalinsäure. Von diesem Laurocerasin enthalten die Blätter 1,38 Prozent. Es ist klar, daß das im Laurocerasin enthaltene Amygdalin bei der Einwirkung von Emulsin sich zerlegen wird, wie das Glykosid der bitteren Mandeln. Doch hat die Erfahrung festgestellt, daß die Zersetzung etwas langsamer verläuft. Da sie aber beim bloßen Macerieren der Kirschlorbeerblätter mit Wasser eintritt, so müssen diese das Ferment selbst enthalten. Die Produkte der Zersetzung sind natürlich Benzaldehyd und Blausäure, von letzterer ungefähr 2 Prozent vom Oele. Sonach müßten Kirschlorbeer- und Bittermandelöl identisch sein. Thatsächlich konnte Fileti (Jahresb. der Chemie 1879, S. 332) auch aus Kirschlorbeeröl bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff Phenyläthylamin erhalten, so daß also auch hier die Blausäure in Form von Phenyloxyacetonitril (Phenylglykolsäurenitril, Mandelsäurenitril) $CH(OH)C_6H_5CN$ vorhanden ist. Doch will Tilden im Kirschlorbeernöl auch Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ gefunden haben, was vielleicht die Verschiedenheit vom Geruche des Bittermandelöles bedingt (Husemann). An dieser Stelle seien die von H. Schiff aufgestellten Konstitutionsformeln des Amygdalins und der Amygdalinsäure erwähnt, welche dieselben als Glykophenyloxyacetonitril und als Glykophenyloxyessigsäure erscheinen lassen, d. h. als Abkömmlinge einerseits des Traubenzuckers (Glykose), andererseits der Phenyloxyessigsäure oder Mandelsäure:

$$O \langle \begin{matrix} C_6H_7O(OH)_4 \\ C_6H_7O(OH)_3OCH(C_6H_5)CN \end{matrix} \qquad O \begin{matrix} C_6H_7O(OH)_4 \\ C_6H_7O(OH)_3OCH(C_6H_5)COOH \end{matrix}$$

Amygdalin. Amygdalinsäure.

(Liebigs Annalen 154, 1870, S. 337). Es leuchtet weiter ein, daß der Ertrag an Benzaldehyd und Blausäure aus Amygdalin und Laurocerasin ein verschiedener sein muß. Erfahrungsgemäß sind zu 1 Gewichtsteil Cyanwasserstoff 38,5 Gewichtsteile Laurocerasin oder 18,92 Gewichtsteile Amygdalin nötig. Der Gehalt des Kirschlorbeeröles an Blausäure ist gewöhnlich 3 Prozent. Im allgemeinen wird selten Kirschlorbeeröl, nur in Oesterreich zur Likörfabrikation verwendet, dagegen häufiger das Kirschlorbeerwasser hergestellt, welches man nach der Pharmakopie erhält, indem man 12 Teile frische zerquetschte Kirschlorbeerblätter mit 36 Gewichtsteilen Wasser und 1 Teil Weingeist destilliert. Man erhält ungefähr 10 Teile Destillat, welches man mit Wasser soweit verdünnt, daß ein Kirschlorbeerwasser mit 0,1 Prozent Cyanwasserstoff entsteht. Dasselbe dient medizinischen Zwecken. Nach A. v. d. Bonenkamp und W. v. Elk liefern ungeschnittene Kirschlorbeerblätter eine bessere Blausäureausbeute, als geschnittene; Kirschlorbeerwasser aus geschnittenen Blättern enthielt 0,006 bis 0,011 Prozent, solches aus ungeschnittenen 0,009 bis 0,018 Prozent Blausäure (Chemisches Centralblatt 61, 1, 1890, S. 919).

Oel aus der Rinde von Prunus virginiana. Die nordamerikanische wilde Kirsche liefert eine in den vereinigten Staaten offizinelle Rinde, bei deren Anrühren mit Wasser sich ein flüchtiges Oel bildet. Dasselbe besteht vorwiegend aus Benzaldehyd und ist stark blausäurehaltig. Es besitzt D = 1,05 bei 15°. 79 kg Rinde lieferten 165 g Oel (Schimmel & Komp., Bericht April 1890).

## 130. Das Perubalsamöl.

Der Perubalsam wird in einigen Gegenden der mittelamerikanischen Republik San Salvador gewonnen, und zwar von Myroxylon Peireirae Baill., einer Papilionacee. Seinen Namen hat er davon erhalten, daß er über Peru, namentlich von Callao aus, verschifft wurde. Nach C. Binz (Chemik. Ztg. 13, 1889, Rep. S. 125) gewinnt man ihn, indem man die Rinde des Baumes durch stumpfe Instrumente lockert und dann einreißt, worauf etwas Saft ausfließt. Alsdann schweelt man die verwundeten Stellen mit Fackeln an, was reichliches Ausfließen des Balsams bewirkt, diesen aber gleichzeitig verändert. In die Rindenspalten werden schließlich Zeuglappen eingesteckt, die sich mit dem Balsam durchtränken; durch Auskochen oder Auspressen der Lappen gewinnt man denselben. Der Balsam wird durch Stehenlassen geklärt, abgeschäumt und so in den Handel gebracht. Der ursprüngliche Balsam ist gelb, der durch Erhitzen mit Fackeln erhaltene dagegen schwarzbraun, in kleinen Partien durchscheinend braunrot. Die Konsistenz ist sirupartig, ohne daß man Faden ziehen könnte, der Geruch angenehm balsamisch nach Vanille, der Geschmack bitterlich mit scharfem kratzendem Nachgeschmack. Der Perubalsam ist schwerer als Wasser (D = 1,15 bis 1,16), in Weingeist löslich und von saurer Reaktion. Durch die Zwischenhändler wird er häufig mit Gurjunbalsam, Kopaivabalsam, Terpentin, Harzen, Ricinusöl u. s. w. verfälscht. Er wird medizinisch (gegen Krätze, als Wundenheilmittel, neuerdings gegen Tuberkulose) angewendet und dient als Parfüm für Seifen, Räuchermittel u. s. w. Der sogen. weiße Perubalsam stammt nach älteren Angaben von Liquidambar styraciflua, nach neueren wird er durch Auspressen der Früchte von Myroxylon Peireirae gewonnen. Er ist im Handel sehr selten zu finden.

Nach Frémy enthält der Perubalsam Zimmtsäure, Harz und ein Oel, das Cinnameïn oder Styracin. W. Richter fand, daß sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet, wenn man 4 Teile Perubalsam und 1 Teil Aetzkali, letzteres in 1 Teil Wasser gelöst, durch Schütteln vermischt, noch 2 bis 3 Teile Wasser zugibt und dann stehen läßt (Journ. f. prakt. Chemie 13, 1838, S. 107). Je nach der Menge des angewendeten Wassers schwimmt das Oel obenauf oder sinkt zu Boden. Es ist schwach gelb gefärbt und schmeckt und riecht etwa wie Möhrenöl. Dieses Perubalsamöl hat D = 1,116 bei 6,25° C. und ist im Wasser fast gar nicht löslich.

Es ist luftbeständig und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; für sich erhitzt, geht es ebenfalls nicht unzersetzt über. Wird das Oel mit 2 Teilen Alkohol von 75 Prozent bei 6,25° C. tüchtig durchgeschüttelt, so löst sich ein Teil des Oeles, während ein anderer ungelöst bleibt. Das lösliche Oel nennt Richter Myriospermin, das unlösliche Myroxylin; ersteres ist fast farblos, letzteres braun, aber erst bei 12,5° C. flüssig, während es bei 6° krystallisiert. Unter Uebergehung einer ganzen Reihe von Arbeiten, welche denselben Gegenstand betreffen, sei weiter erwähnt, daß Kachler (1860) die Hauptmasse dieses Perubalsamöles aus Cinnamein bestehend fand, d. i. Zimmtsäurebenzylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5C_2H_2\ COO\ C_6H_5\ CH_2$ (bei 39° schmelzende Prismen). Zu etwas anderen Resultaten gelangte K. Kraut (Liebigs Annalen 152, 1869, S. 129), der auch die Darstellung des Oeles anders ausführte: er vermischte nämlich den Balsam mit dem gleichen Gewichte Aether und schüttelte dann mit demselben Gewichte an 3 bis 4 prozentiger Natronlauge aus. Die obere Schicht wurde nach längerem Stehen abgehoben, gewaschen, durch Destillation vom Aether befreit und im Wasserstoffstrom bei 120° getrocknet. Kraut erhielt so 60 Prozent vom Balsam an Oel. Die alkalische Lösung enthielt Harz, Zimmtsäure und Benzoësäure; in dem Perubalsamöl wurden dagegen gefunden: Benzylalkohol $C_6H_5\ CH_2\ OH$; Benzoësäurebenzylester $C_6H_5\ COO\ C_6H_5\ CH_2$ (farblose, schwachriechende, bei 303 bis 304° siedende Flüssigkeit mit $D = 1{,}114$ bei 18,5°); Zimmtsäurebenzylester $C_6H_5\ C_2H_2\ COO\ C_6H_5CH_2$. Es ist nach Kraut anzunehmen, daß die geringen Mengen Benzylalkohol im Perubalsamöl durch Zersetzung entstanden ist. Bemerkt sei endlich, daß M. Delafontaine im Perubalsamöl Styracin = Zimmtsäurecinnamylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5C_2H_2C_6H_5C_3H_4$ (bei 44° schmelzende Krystalle) fand (Zeitschrift für Chemie 12, 1869, S. 156). — Nach Binz endlich besteht der Perubalsam aus 60 Prozent Perubalsamöl, 10 Prozent Zimmtsäure nebst wenig Benzoësäure, 30 Prozent Harz und unbekannten aromatischen Bestandteilen, unter denen jedoch kein ätherisches Oel sich befindet.

Im Gegensatz hierzu steht die Angabe von Hirzel, daß Perubalsam bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel liefere. Falls der Perubalsam wirklich kein eigentliches ätherisches Oel enthalten sollte, so würde gleichwohl ein öliges Destillat beim Behandeln des Balsams mit Wasserdämpfen erhalten werden, welches nicht allzusehr in seiner Zusammensetzung von dem durch Kalilauge abgeschiedenen Oele verschieden sein dürfte. Richter beobachtete (1838), daß das durch Lauge erhaltene Oel bei der Destillation für sich teilweise Zersetzung erlitt, aber ein fast farbloses Destillat lieferte. Dieses Destillat löste sich weder in Weingeist noch in starker Kalilauge und änderte seinen Geruch in den des Bittermandelöles um, wenn man es mit wässeriger Kalilauge unter Luftabschluß 8 bis 14 Tage stehen ließ. Auch Kraut (1869) erhielt die oben angeführten Bestandteile des durch Lauge abgeschiedenen Perubalsamenöles durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke im Kohlensäurestrom; bemerkenswert ist seine Beobachtung, daß der Benzoësäurebenzylester nur bei starkem Sieden und bei Abwesenheit von Wasser unverändert überging, bei Gegenwart von Wasser dagegen sich in Benzoësäure, Benzylalkohol, Toluol und kleine Mengen Benzaldehyd zerlegte; $2C_6H_5\ COO\ C_6H_5\ CH_2 + H_2O = 2C_6H_5\ COOH + C_6H_5\ CH_3 + C_6H_5\ COH$ oder bei minder weitgehender Zersetzung $C_6H_5\ COO\ C_6H_5\ OH_2 + H_2O = C_6H_5\ CH_2OH + C_6H_5\ COOH$. Doch hält Kraut auch andere Ursachen der Bildung des Benzaldehydes für möglich. Bedenkt man endlich, daß auch die im Perubalsam enthaltenen freien Säuren (Benzoe- und Zimmtsäure) mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so darf man als Zusammensetzung des durch Dampfdestillation von Perubalsam erhaltenen ätherischen Oels annehmen: Zimmtsäure, Benzoësäure, Toluol, Benzylalkohol (wenig) Benzaldehyd (wenig), vielleicht unzersetzten Benzylester der Benzoe- und Zimmtsäure. Da dem Destillate das färbende Harz fehlt oder dasselbe doch im geringeren Betrage vorhanden ist, so wird dasselbe eine hellere Färbung besitzen, als das durch Kalilauge abgeschiedene Oel. Durch die Firma Schimmel & Komp. kommt seit etwa 1886 ein ätherisches Perubalsamöl in den Handel, welches durch Extraktion des Balsams gewonnen wird. 100 Teile Balsam liefern 0,4 Teile ätherisches Oel, welches in der Hauptsache aus Cinnamein (Zimmtsäurebenzylester) besteht. Das Oel wird in der Parfümerie da benutzt, wo es auf möglichst helle Farbe der betreffenden Mischung ankommt (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450, 1248, und briefl. Mitt.).

Endlich sei erwähnt, daß Th. Peckolt aus den Blättern des Perubalsambaumes ein aus zwei Bestandteilen gemischtes ätherisches Oel mit $D = 0,874$ und aus dem Holze ein ähnliches Oel von sassafrasähnlichem Geruche und der Dichte 0,892 erhalten hat (Husemann).

## 131. Das Tolubalsamöl.

Von Toluifera Balsamum L. erhält man in ähnlicher Weise, wie den Perubalsam von Myroxylon Peireirae, den Tolubalsam. Derselbe ist im frischen Zustande weich, erhärtet aber allmählich. Er besitzt bräunlichgelbe oder rötlichbraune Farbe, vanilleartigen Geruch und milden aromatischen Geschmack, ist in Weingeist leicht, dagegen in Schwefelkohlenstoff, Benzol und ätherischen Oelen fast gar nicht löslich und wird vorzugsweise als Räuchermittel verwendet (Seubert). Werden 4 Teile Balsam mit 3 Teilen Wasser destilliert, wobei man das Wasser des Destillates immer wieder in die Retorte zurückgibt, so erhält man 0,2 Prozent eines ätherischen Oeles, welches Cinnamein (Zimmtsäurebenzylester), Benzoësäure und Tolen enthält. Letzteres ist bei wiederholter Rektifikation des Oeles über Aetzkali rein zu erhalten, und bildet ein farbloses dünnflüssiges Oel, welches stechend und scharf pfefferartig schmeckt, sowie nach Elemiharz riecht und nach Deville bei 170°, nach Kopp bei 154 bis 160° siedet. Beim Stehen in Luft geht das Tolen ohne Färbung in ein weiches Harz über, während das Tolubalsamöl erst Benzoësäure absetzt und dann durch Verharzung nahezu fest wird. Das Tolen hat nach Deville die Formel $C_{12}H_{18}$, nach Kopp ist es dagegen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Husemann, Maier).

## 132. Das Kopaivabalsamöl.

Oleum Copaivae Balsami. Essence de copahu. Copaiva oil.

Abstammung, Gewinnung. Verschiedene Kopaiferaarten (Familie der Cäsalpiniaceen) liefern den Kopaivabalsam; so z. B. Copaïfera Jacquini Desf. aus Venezuela; C. guianensis Desf. aus Guyana; C. multijuga Hayne, C. Martii Hayne, C. nitida Mart., C. coriacea Heyne aus Brasilien u. s. w. Die beiden Spezies Copaïfera bracteata und pubiflora Mart. liefern auch ein Werkholz, das Luft- oder Purpurholz. Sämtliche Kopaiferaarten wachsen vorzugsweise im tropischen Südamerika. Der Balsam wird gewonnen, indem man in die Rinde des Baumes Einschnitte macht und den Balsam in untergesetzten Gefäßen auffängt. Der Kopaivabalsam bildet eine ölartige, allmählich sich verdickende Flüssigkeit, im günstigen Falle durchsichtig, von blaßgelber Farbe, eigentümlich harzig aromatischem Geruch und widerlich balsamischem, bitterlichem Geschmack. Im Handel unterscheidet man verschiedene Kopaivabalsamsorten, so z. B. Marakaibo-, Angostura-, Maranham-, Bahia-, Parabalsam u. s. w. Dieselben unterscheiden sich nach Konsistenz, Farbe und Geruch. Der brasilianische Balsam ist heller, dünnflüssiger und reicher an ätherischem Oele als der westindische; am hellsten und flüssigsten ist der Parabalsam, dieser und der Marakaibobalsam am gesuchtesten für Gewinnung des ätherischen Oels. Der Kopaivabalsam ist eine Mischung zweier Harze mit dem Kopaivaöl. Er wird häufig verfälscht, namentlich mit dem ostindischen Gurjunbalsam (von Dipterocarpus-Arten) und Kolophonium. Der Balsam dient außer zur Gewinnung des Oels auch in der Medizin, in der Lackbereitung und zur Herstellung von Pauspapier. — Die Gewinnung des Kopaivaöls erfolgt durch Destillation des Balsams mit 6 bis 8 Teilen Wasser unter Zurückgabe des Wassers in die Retorte oder durch Destillation mit Wasserdämpfen. Auch durch einfache Destillation des Balsams bei 260 bis 275° kann man das

Oel erhalten; und endlich scheidet es sich aus, wenn man den Balsam mit verdünnter Natronlauge erwärmt, das aufschwimmende Oel abhebt, entwässert und rektifiziert. Die Ausbeute beträgt 50 bis 80 Prozent vom Gewichte des Balsams.

Physikalische Eigenschaften. Das Kopaivaöl ist wasserhell, dünnflüssig und von gewürzhaftem, an Kopaivabalsam erinnerndem Geruche. Der Geschmack ist scharf aromatisch, etwas bitterlich und kratzend, auch lange anhaltend. Die Dichte wird zu 0,88 bis 0,96 angeführt; sie wächst mit dem Alter, weil Kopaivaöl an der Luft verharzt. Der Siedepunkt liegt bei 245 bis 275°. In absolutem Alkohol, wie in Aether ist das Oel leicht löslich, dagegen erst in 50 Teilen Weingeist von D = 0,83. Das gewöhnliche Kopaivaöl des Handels ist linksdrehend. Wie aber schon aus den beträchtlichen Abweichungen des Siedepunktes, der Dichte u. s. w. hervorgeht, sind Oele verschiedener Abstammung in ihren Eigenschaften nicht ganz identisch. Das Oel aus gewöhnlichem Kopaivabalsam besitzt D = 0,878 bis 0,881 im rektifizierten Zustande, siedet bei 245° und zeigt ein Drehungsvermögen von — 34° 18′, während Oel aus Parabalsam D = 0,898 und das Rotationsvermögen — 28,553° besaß. (Soubeiran und Capitaine, 1840). L. Posselt untersuchte (1849) ein Oel mit D = 0,91 und dem Kochpunkt 252°, welches dickflüssig und in absolutem Alkohol schwer löslich war. Die Muttersubstanz dieses Oels stammte aus Brasilien; das Oel selbst wurde Parakopaivaöl genannt. E. G. Strauß (1868) erhielt ein Oel aus Marakaibobalsam (von Kolumbien), dessen Dichte 0,921 bei 10° und dessen Siedepunkt 250 bis 260° war; es löste sich in 3 Teilen kaltem absolutem Alkohol.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die erste Untersuchung des Kopaivabalsamöles rührt von Blanchet her, welcher für dasselbe die gleiche prozentische Zusammensetzung fand, welche dem Terpentinöl zukommt. Er fand weiter, daß beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Oel sich stark verdickt und alsdann beim Stehen in der Kälte Krystalle eines Chlorhydrats abscheidet, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $C_{10}H_{16}, 2HCl$ entspricht. Weiter haben Soubeiran und Capitaine diese Thatsachen bestätigt und konstatiert, daß die Krystalle des Dichlorhydrates bei 77° schmelzen und schon bei 140 bis 150° sich zersetzen; die alkoholische Lösung des Chlorhydrates ist optisch inaktiv. Wird das Chlorhydrat mit pulverigem Schwefelblei erhitzt, so bildet sich ein stark nach Knoblauch riechendes Oel. Neben dem festen Chlorhydrat (welches geruchlos ist), entsteht aber auch eine dunkelbraune bis schwarze Flüssigkeit, die nach Bibergeil riecht und deren Zusammensetzung unbekannt ist. L. Posselt untersuchte das Oel aus brasilianischem Kopaivabalsam und nannte es Parakopaivaöl (Liebigs Annalen 69, 1849, S. 69). Er destillierte den Balsam mit Wasser und erhielt auf je 32 Teile Wasser des Destillates immer 1 Teil Oel, im ganzen 82 Prozent. Die physikalischen Eigenschaften des Oeles sind schon oben erwähnt; chemisch entsprach es in seiner Zusammensetzung der Formel $(C_5H_8)_x$. Durch Erhitzen mit Salpetersäure von D = 1,32 verwandelt sich das Oel in einen harzartigen Körper; in verdünnterer Salpetersäure löst es sich bei lange fortgesetztem Kochen auf, wobei es Oxydation zu einem Harze und einer krystallisierbaren Säure erfährt. Mit rauchender Salpetersäure verpufft das Oel; Jod nimmt es ruhig auf. E. G. Strauß stellte das Oel aus Marakaïbobalsam, wie folgt her (Liebigs Annalen 148, 1868, S. 148): er kochte den Balsam mit verdünnter Natronlauge und hob die aufschwimmende Oelschicht mit dem Heber ab; sie wurde über Chlorcalcium entwässert und hierauf rektifiziert. Die physikalischen Eigenschaften des Oeles sind schon angeführt. Das Oel wurde durch verdünnte Salpetersäure gelb, durch Säure mit D = 1,4, intensiv rot gefärbt, worauf ohne Wärmezufuhr heftige Reaktion und fast völlige Verharzung stattfand. Die Analyse des Kopaivabalsamöles

ergab die Formel $(C_5H_8)_x$, und da die Dampfdichte des Oeles zu 9,5 gefunden wurde, so dürfte die richtige Molekularformel des Kopaivaöles $C_{20}H_{32}$ sein. Nach R. Brix ist aus dem Marakaïbokopaivaöl durch fraktionierte Destillation und Rektifikation über Natrium ein Diterpen und ein blaues Oel zu erhalten (Jahresbericht der Chemie für 1881, S. 1028). Das Diterpen $C_{20}H_{32}$ siedet bei 250 bis 260°, liefert mit Salzsäure keine krystallisierende Verbindung und wird durch Salpetersäure in ein Harz, durch Chromsäure in Essig- und Terephtalsäure verwandelt. Das blaue Oel ist ein Kopaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$, welches sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen löst, bei 252 bis 260° siedet, gegen Salpeter- und Chromsäure sich ähnlich, wie das Diterpen verhält und bei Destillation über $P_2O_5$ in das Diterpen übergeht. Zu bemerken ist, daß bei Oxydation mit Chromsäure vorzugsweise Essigsäure entsteht, und weiter, daß nur nicht völlig trocknes Rohöl bei Destillation über Natrium das blaue Oel liefert (Chem. Centralbl. [3] 12, 1881, S. 695). — Nach S. Levy erhält man bei Oxydation der bei 252 bis 254° siedenden Fraktion des Kopaivaöles mit Chromsäure eine asymmetrische Dimethylbernsteinsäure

$$\begin{matrix} C(CH_3)_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix} = C_6H_{10}O_4$$

vom Schmelzpunkt 139 bis 140° (Berliner Berichte 18, 1885, S. 3206, 3209). Zu den in Gemeinschaft mit P. Engländer fortgeführten Untersuchungen (Liebigs Annalen 242, 1887, S. 189) wurde Parakopaivaöl verwendet, und durch fraktionierte Destillation hieraus das bei 252 bis 256° siedende Diterpen isoliert. Dasselbe stellt eine farblose Flüssigkeit mit $D = 0{,}8978$ bei 24° und einem Drehungsvermögen von $-7°$ (Wildscher Apparat, 100 mm Länge) dar. Die Analyse ergab die Formel $(C_5H_8)_x$; die Dampfdichte war aber 9,24, so daß $x = 4$ und die Formel zu $C_{20}H_{32}$ zu nehmen war. Das Terpen wurde allmählich zu einem Gemisch aus doppeltchromsaurem Kalium und Schwefelsäure zugegeben und am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit rein grün, der ausgeschiedene harzige Körper grünlichweiß geworden ist. Bei näherer Untersuchung wurden als Oxydationsprodukte gefunden: 1. geringe Mengen Essigsäure; 2. wie schon erwähnt, asymmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$; 3. eine Säure von der Formel $C_{12}H_{18}O_6$ (?), deren Chromsalz das ausgeschiedene Harz bildet.

Sonach besteht das Kopaivabalsamöl aus Diterpen $C_{20}H_{32}$, mitunter gemischt mit Diterpenhydrat $3\,C_{20}H_{32} + H_2O$. Auf Beimischung verschiedener Mengen des letzteren, wie von Oxydationsprodukten, mag die physikalische und teilweise chemische Verschiedenheit der Kopaivaöle verschiedener Abstammung zurückzuführen sein. Ob ein vorliegendes Kopaivaöl sauerstofffrei ist oder nicht, läßt sich am besten durch Eintragen von Kalium feststellen, welches den Sauerstoff binden und somit das Oel verändern würde, bei Gegenwart von Wasser unter Wasserstoffentwickelung.

Verfälschung, Verwendung. Das Kopaivaöl wurde mitunter durch Gurjunbalsamöl verfälscht, ja letzteres als Ersatz für ersteres verkauft. Doch sind die Preise des Kopaivabalsams nicht hoch genug, daß diese Verfälschung besonders lohnend wäre. Dagegen dient Kopaivaöl im großen Stile zur Verfälschung anderer ätherischer Oele.

Nach H. R. Schramm soll man es in solchem Falle am besten dadurch nachweisen können, daß man einige Tropfen des zu prüfenden Oeles mit Spiritus mischt, einen Docht mit der Mischung tränkt und anbrennt. Wenn der Spiritus verbrannt ist, und der Docht noch glimmt tritt deutlicher Kopaivageruch auf (Dingl. polyt. Journ. 201, 1871, S. 375).

Auch medizinische Verwendung findet das Kopaivaöl; es beschleunigt Atmung und Pulsschlag, erzeugt Unruhe und Leibschmerz, worauf heftige Diarrhöe eintritt; angewendet wird es innerlich besonders bei Tripper. Aeußerlich ruft Kopaivaöl kaum Rötung, höchstens gelindes Brennen hervor.

## Neunte Gruppe: Oele aus den Familien der Erikaceen, Oleaceen, Labiaten und Verbenaceen.

Während die Erikaceen, Oleaceen und Verbenaceen nur wenige Pflanzen liefern, aus denen ätherisches Oel gewonnen werden kann, gehören zu den Labiaten eine sehr große Anzahl zum Teil hervorragend wichtiger Pflanzen ätherischer Oele; jedenfalls aber sind die Labiaten unter allen Pflanzen am reichsten an flüchtigem Oele. Es folgt zunächst die gewöhnliche Uebersicht.

II. Unterabteilung: Angiospermae. 2. Klasse: Dicotyleae (vergl. S. 220).

2. Unterklasse: Sympetalae.

Familie der Ericaceae.

Gaultheria procumbens L., Wintergrün; liefert das Wintergrünöl.

Andromeda Leschenaultii, wovon man das Andromedaöl gewinnt.

Ledum palustre L., Porsch. Aus dem blühenden Kraute erhält man Porschöl.

Familie der Oleaceae.

Syringa vulgaris L., der spanische Flieder. Die Blüten enthalten Lilaköl.

Familie der Convolvulaceae, Winden.

Convolvulus scoparius et floridus L. Holz und Wurzeln liefern Rosenholzöl.

Familie der Labiatae, Lippenblütler.

Thymus vulgaris L., Thymian. Aus dem frisch blühenden Kraut gewinnt man Thymianöl.

Monarda punctata L., Pferdeminze. Das Kraut enthält das Monardenöl.

Thymus serpyllum L., Feldkümmel. Die Pflanze liefert das Quendelöl.

Mentha piperita L., Pfefferminze. Aus dem Kraute erhält man Pfefferminzöl.

Mentha viridis L., Grünminze. Das Kraut ergibt Grünminzöl.

Mentha crispa L., Krauseminze. Liefert Krauseminzöl.

Mentha Pulegium L., Poley. Ebenfalls aus dem Kraute wird Poleyöl gewonnen.

Hedeoma Pulegioïdes Pers. Die Pflanze enthält das Hedeomaöl.

Melissa officinalis L. Das blühende Kraut ergibt Melissenöl.

Lavandula vera D. C., Lavendel. Aus dem Kraut gewinnt man Lavendelöl.

Lavandula spica D. C., Spiklavendel. Das Kraut liefert Spiklavendelöl.

Rosmarinus officinalis L., Rosmarin. Das Kraut liefert das Rosmarinöl.

Ocymum Basilicum L., Basilikumkraut, enthält Basilikumöl.

Pogostemon Patchouly Pell., das Patschulikraut liefert Patschuliöl.
Salvia officinalis L., Salbei. Aus der Pflanze wird das Salbeiöl dargestellt.
Hyssopus officinalis L., Ysop, ergibt das Ysopöl.
Origanum vulgare L., die Doste, dient zur Gewinnung von gewöhnlichem Dostenöl.
Origanum hirtum Koch., smyrnaeum Benth etc. liefern Kretisch Dostenöl.
Origanum Majorana L., Majoran. Das Kraut liefert das Majoranöl.
Satureja hortensis L., Bohnenkraut, enthält das Saturejaöl.

Familie der Verbenaceae.
Verbena triphylla Herit., enthält das Verbenaöl.

Die sämtlichen hier genannten Oele, mit einziger Ausnahme des Wintergrünöls, finden sich in den Mutterpflanzen fertig gebildet vor, und zwar in den meisten Fällen in besonderen Zellen und Drüsen der Blätter. Sonach werden diese Oele fast alle durch Destillation des ganzen Krauts mit Wasserdampf dargestellt. Sämtliche flüchtige Oele dieser Gruppe sind wohlriechend; die meisten besitzen eines Gehalts an Phenolen wegen auch medizinischen, meist antiseptischen Wert. Schwerer als Wasser sind Wintergrün- und mitunter Patschuliöl, alle übrigen dagegen spezifisch leichter als Wasser.

Was die Zusammensetzung der angeführten 26 Oele angeht, so sind sie alle (vielleicht mit Ausnahme des Rosenholzöls) sauerstoffhaltig. Ueberwiegend Kohlenwasserstoffe enthalten Thymian-, Lavendel- und Rosmarinöl (Pinen), ferner Rosenholz-, Pferdeminz-, Satureja- und mitunter Pfefferminzöl. Als interessant sei hervorgehoben, daß Porsch-, Patschuli- und Salbeiöl Sesquiterpene enthalten. Vorzugsweise aus einem Ester besteht Wintergrün- und Andromedaöl (Salicylsäuremethylester); geringe Mengen von Estern kommen vor im Monarden- und Hedeomaöl. Unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen sind zu nennen 1. solche von der Formel $C_{10}H_{14}O$: im Thymianöl (15 Prozent), Monardenöl (20 bis 30 Prozent) und Quendelöl, in allen drei Fällen Thymol; im Grünminzöl und im Krauseminzöl (25 bis 50 Prozent), in diesen Karvol; im Kretisch Dostenöl (50 bis 80 Prozent) und im Saturejaöl (30 Prozent) als Karvakrol; 2. solche von der Formel $C_{10}H_{16}O$: im Poleyöl und als Salviol im Salbeiöl; 3. $C_{10}H_{18}O$ Cineol im Spiklavendel, Rosmarin- und Salbeiöl; 4. $C_{10}H_{20}O$ Menthol im Pfefferminzöl (20 bis 55 Prozent); endlich 5. $C_{15}H_{26}O$, Sesquiterpenhydrat im Patschuli- und im Majoranöl. — Einige von den Oelen sind noch nicht genau in ihrer Zusammensetzung bekannt.

## 133. Das Wintergrünöl.

Oleum Gaultheriae. Essence de Gaulthérie. Winter-Green oil.

Abstammung, Gewinnung. Das Wintergrün gehört zur Familie der Erikaceen und kommt in verschiedenen Abarten vor, von welchen zur Gewinnung des Öls benutzt wurden: Gaultheria procumbens L., besonders im nordamerikanischen Staate New-Jersey häufig wachsend; Gaultheria punctata und G. leucocarpa, deren Blätter nach J. E. de Vrij ein mit

dem gewöhnlichen identisches Wintergrünöl liefern, und die besonders auf den Gipfeln erloschener Vulkane Javas wachsen (Jahresb. d. Chem. 1871, S. 807). Insbesondere die zuerst genannte Pflanze gelangt zur Verwendung; sie führt auch den Namen „kanadischer Thee“ und enthält das Oel in allen ihren Teilen, namentlich aber in Blüten und Blättern fertig gebildet. Ueber die Gewinnung des Oels liegen folgende Mitteilungen vor (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 149). Fast alles in Amerika erzeugte Oel wird in den Bergen von Virginien und Pennsylvanien, hauptsächlich den Sandsteinbergen von Blue Ridge gewonnen. Am frühen Morgen werden Blätter, Büschel und Zweige des Wintergrüns angesammelt und in kleine Stücke zerhauen; die größeren Stücke werden beiseite gelegt und später geschält. Fehlt es an Wintergrün, so wird häufig Rinde und Holz der in Nordamerika häufigen Birkenart (Betula lenta) allein oder mit verwendet. Der Ofen ist aus losen Steinen gebaut und so eingerichtet, daß das Brennmaterial auf der einen Seite eingeschoben wird und der Rauch auf der anderen Seite durch ein Stück Ofenrohr entweicht. Ueber der Feuerung befindet sich die Blase: nichts weiter als ein außen mit Eisenblech beschlagenes Holzgefäß von etwa 92 cm Weite und Tiefe und 122 cm Länge, welches durch einen hölzernen Deckel mit zinnernem Abzugsrohr dicht geschlossen werden kann. Das Zinnrohr führt durch einen Trog, in welchem beständig kühles Wasser aus dem Bache gegossen wird. Das aus dem Troge hervorragende Ende des Kühlrohres führt über ein Faß, in welchem genau unter dem Ende des Rohres ein Glaskrug steht. Der Kessel wird zunächst zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllt, worauf man Wintergrünblätter und -zweige, Birkenrinde u. s. w. hineinschaufelt, bis der Kessel gefüllt ist. Alsdann setzt man den Deckel auf, befestigt ihn und zündet im Ofen Feuer an, welches stundenlang sorgfältig beobachtet und unterhalten werden muß. Sobald der Kesselinhalt siedet, beginnt man mit Kühlung des Zinnrohres. Die verdichteten Dämpfe fließen in den Glaskrug an dessen Boden sich das Oel ansammelt, während das Wasser immer oben ab und in das Faß fließt. Das Wasser wird am nächsten Tage einer nochmaligen Destillation unterworfen. Das Oel im Kruge ist weiß bis rot gefärbt, schmeckt süß und besitzt einen eigentümlich angenehmen Geruch. Ein Apparat erzeugt täglich etwa $^1/_2$ l Wintergrünöl. Der Ertrag an Wintergrünöl wird zu 0,5 Prozent der Blätter von G. procumbens (F. Drölle, Chemik. Ztg. 11, 1887, Rep. S. 175, wirklicher Oelgehalt der Blätter) und zu 2 Prozent (Power und Werbke), ferner zu 0,12 aus Blättern von G. leucocarpa und 1,15 Prozent aus Blättern von G. punctata angeführt (de Vrij).

Bemerkt sei, daß fast alles im Handel sich findende natürliche Wintergrünöl aus der Rinde und dem Holze der Betula lenta gewonnen wird. Vergleiche hierüber „Birkenrindenöl“ S. 221.

Physikalische Eigenschaften. Das gewöhnliche Wintergrünöl (von G. procumbens) ist rötlich gefärbt, wird aber durch Rektifikation mit Wasser farblos. Es hat einen starken Geruch, der in genügender Verdünnung angenehm wird, und schmeckt gleichzeitig süß und erwärmend aromatisch. In Wasser ist es kaum, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich; dem Wasser erteilt es aber den eigenen Geruch und Geschmack. Die Dichte des Oels ist nach Procter (1843) 1,173; nach Kopp 1,1819 bei 16°; nach der Pharmakopöe der vereinigten Staaten 1,18; nach Pettigrew 1,0318,

aber nach Kennedy 1,181 (Chemik. Ztg. 7, 1883, S. 1400); nach Power und Werbke 1,1759 bis 1,1835 bei 15°; nach Trimble und Schröter (1890) 1,1838 bis 1,1845 bei 15°. Man wird also nicht fehlgehen, wenn man als normale Dichte 1,18 annimmt. Der Siedepunkt liegt nach Procter bei 211°, nach Cahours bei 200 bis 222°, nach Power bei 218 bis 221°. Das Oel ist nach Power ganz schwach linksdrehend.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die ersten Angaben über die chemische Natur des Wintergrünöles hat A. Cahours gemacht (Liebigs Annalen 48, 1843, S. 60). Es besteht das Oel nach ihm fast ganz aus einem bei 224° siedenden Körper, dem Salicylsäuremetylester $C_6H_4 OHCOOCH_3 = C_8H_8O_3$. Wird Wintergrünöl mit 45grädiger Kalilauge, zu der man noch Stücke von festem Aetzkali hinzufügt, mäßig erwärmt, so destilliert ein wässeriger Methylalkohol ab, während der Retortenrückstand auf Zusatz einer Mineralsäure die im Wasser schwer lösliche Oxybenzoë- oder Salicylsäure ausscheidet. Künstlich dargestellter Salicylsäuremethylester zeigt durchaus die Eigenschaften des Wintergrünöles. Verseift man das Oel, destilliert aber den Methylalkohol nicht ab, sondern fügt vielmehr sogleich Säure hinzu, so scheidet sich nach Cahours das Oel unverändert wieder ab; erst am folgenden Tage scheidet sich Salicylsäure aus. Jod wird von Wintergrünöl ohne Veränderung gelöst. Zu beachten, ist, daß Salicylsäure- oder Oxybenzoësäuremethylester isomer ist mit Anissäure oder Methyl-p-oxybenzoësäure $C_6H_4(OCH_3)COOH$, was auch bereits Cahours erkannte. Endlich bildet die Mandel- oder Phenyloxyessigsäure ein drittes Isomeres von der Formel $C_8H_8O_3$, in diesem Falle aber gleich $C_6H_5CH(OH)COOH$. — Weiter hat W. Procter (l. c. S. 66) die Eigenschaften und Reaktionen des Wintergrünöles studiert und gezeigt, daß es sich in Ammoniaklösung allmählich auflöst, worauf bei der Verdunstung weiße Krystalle von Salicylamid $C_6H_4(OH)CONH_2$ sich abscheiden (schon von Cahours beobachtet). Ferner führte Procter die Thatsache an, daß die alkalische Lösung des Wintergrünöles in der Kälte mit Eisenvitriol einen blaugrauen Niederschlag gibt; kocht man die Lösung aber erst, so färbt Eisenvitriol dieselbe intensiv rot (Reaktion der Salicylsäure). Chlor wird von dem Oele mit großer Begierde absorbiert, wobei lebhafte Erhitzung und Gelbfärbung eintritt; schließlich erstarrt das Oel, weil Chlorsalicylsäure $C_6H_3Cl OHCOOH$ entstanden ist (leichtere Arbeit: Oel in $CS_2$ gelöst). Brom liefert eine Bromsalicylsäure unter ähnlichen äußeren Erscheinungen, Jod dagegen wird ohne äußere Veränderung des Oeles gelöst. Weiter hat Cahours gefunden, daß Salicylsäuremethylester durch Brom in Brom- und Dibromsalicylsäuremethylester, beides krystallisierende Substanzen verwandelt wird (Liebigs Annalen 52, 1844, S. 327); ebenso gibt Chlor den Methylester der Chlorsalicylsäure, während rauchende Salpetersäure unter heftiger Reaktion zuerst nitrosalicylsaures Methyl, später Dinitrosalicylsäuremethylester ($C_6H_3NO_2$ $OHCOOH$ Nitro-, $C_6H_2(NO_2)_2 OHCOOH$ Dinitrosalicylsäure liefert. Wird Wintergrünöl mit Baryt oder Kalk destilliert, so geht Anisol $C_6H_5OCH_3$ (Phenylmethyläther) über und es bleibt kohlensaurer Baryt oder Kalk zurück: $C_6H_4 OHCOOCH_3 + CaO = CaCO_3 + C_6H_5OCH_3$. — Wichtiger ist, daß Cahours auch die neutrale Substanz untersuchte, welche sich neben salicylsaurem Methyl zu etwo 10 Prozent im Wintergrünöl befindet. Um sie zu erhalten, versetzt man das Wintergrünöl mit Kalilauge und destilliert ab. Es gehen Methylalkohol, Wasser und eben jene neutrale, in Wasser unlösliche Substanz über, welche Gaultherylen genannt wird. Durch Auswaschen mit Wasser erhält man das Gaultherylen rein; es ist ein farbloses, leicht bewegliches, pfefferartig riechendes Oel vom Siedepunkt 160°, dessen Dampfdichte zu 4,92 gefunden wurde und dessen Formel $C_{10}H_{16}$ ist. Durch Chlor oder Brom wird dieses Terpen in klebrige Produkte verwandelt. Nach F. B. Power und N. C. Werbke (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1547) ist freilich der Gehalt des Wintergrünöles an Terpen viel geringer, nämlich nur 0,31 Prozent. Das Gaultherylen besitzt nach ihnen $D = 0,94$ und die Formel $C_{10}H_{16}$; es vermischt sich mit Jod ohne Entzündung. Abweichend hiervon, und wie es scheint, nicht ganz zuverlässig sind die Angaben von H. Trimble und H. Schröter (Chemisches Centralblatt 61, 1. Bd., 1890, S. 396), wonach das Wintergrünöl 0,3 Prozent Gaultherylen von der Formel $C_{15}H_{24}$ enthält; dieses Sesquiterpen soll nach dem Oele selbst riechen, beim Abkühlen erstarren und bei 10 bis 15° wieder schmelzen, endlich bei 200° sieden. Weiter soll Wintergrünöl kleine Mengen Benzoësäure (oder

Ester davon) und einen bei 67 bis 73° siedenden Alkohol enthalten; als Hauptbestandteil wird auch hier salicylsaures Methyl angeführt. Neuerdings hat F. B. Power (Chem. News 62, 1890, p. 67, 75, 91) das Unbegründete dieser Angaben zurückgewiesen; nach ihm besteht das Wintergrünöl aus Salicylsäuremethylester mit höchstens 0,3 Prozent Terpen. Letzteres bildet eine hellgelbe, etwas zähe Flüssigkeit von D = 0,94 und pfefferartigem Geruche. Benzoesäure und der bei 67 bis 73° siedende (Aethyl-) Alkohol sind nicht im Wintergrünöl enthalten.

Somit wäre wohl kein Zweifel mehr, daß Wintergrünöl fast gänzlich aus Methylsalicylat mit nur geringen Mengen (0,3 Prozent) eines nicht näher bekannten Terpens besteht. Die wichtigsten chemischen Reaktionen des Oels sind schon erwähnt.

Verfälschung, Verwendung. Wie schon erwähnt, wird fast gar kein echtes Wintergrünöl mehr in den Handel gebracht, vielmehr statt dessen Birkenrindenöl verkauft, welches sich auch nur durch das Fehlen des Terpens, also ganz unwesentlich von jenem unterscheidet. Sonach ist solches Oel dem echten ebenbürtig (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326).

Die Angabe von P. Maceman, das Wintergrünöl würde im großen Maßstabe mit leichtem Kampheröl verfälscht (Seifenfabrikant 5, 1885, S. 496), ist nicht sehr wahrscheinlich; übrigens bietet hier die verschiedene spezifische Schwere der beiden Oele eine gute Handhabe zur Erkennung (Kampheröl leichter, Wintergrünöl schwerer als Wasser); auch das Verhalten gegen Salpetersäure kann herangezogen werden (Kampheröl wird rot). — Dagegen soll Verfälschung mit Sassafrasöl vorkommen. —

Das Wintergrünöl wird in den vereinigten Staaten als Karminativum und als Geschmackskorrigens für schlecht schmeckende Medizinen, namentlich Syrupe benutzt; es ist dort aber überhaupt ein Volksheilmittel für alles. Beim innerlichen Gebrauch erzeugt es Wärme im Magen und im ganzen Körper sowie Pulsbeschleunigung. Es ist ein Antiseptikum und wurde in 2½ prozentiger alkoholischer Lösung als angenehm riechendes und die Haut nicht reizendes Wundverbandmittel empfohlen (Husemann). Auch wirkt das Wintergrünöl nach F. P. Kinnicutt (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 716) lindernd auf das Fieber und den Gelenkschmerz bei Rheumatismus; sein angenehmer Geschmack, sein niedriger Preis und die Thatsache, daß es weder giftig wirkt, noch den Magen verdirbt, sprechen zu Gunsten seiner Verwendung. — Außer zu medizinischen dient das Oel aber hauptsächlich zu Zwecken der Parfümerie, und zwar zum Parfümieren von Seifen, wie von kühlenden Getränken, die in Nordamerika beliebt sind (cream soda water etc).

Künstliches Wintergrünöl. Seit 1886 stellte die Firma Schimmel & Komp. in Leipzig Salicylsäuremethylester her und bringt denselben unter dem Namen künstliches Wintergrünöl in den Handel. Nach G. M. Berringer löst man 10 Gewichtsteile Salicylsäure in 16 Teilen absolutem Methylalkohol, worauf man tropfenweise und unter Vermeidung von Erwärmung innerhalb 24 Stunden 18 Teile Schwefelsäure zufügt. Ist alles gemischt, so destilliert man im Dampfstrome aus einer Retorte ab (Chemik. Ztg. 11, 1887, Rep. S. 46, wo ½ Unze Salicylsäure, 2 Fluidunzen Methylalkohol, 1 Fluidunze Schwefelsäure angeführt ist; 1 gallon = 160 fluid ounces = 4,5436 l). Nach Ch. Bullock (Chemisches Centralblatt 3, 18, 1887, S. 416) ist das in den amerikanischen Handel gebrachte künstliche Wintergrünöl eine farblose Flüssigkeit vom Geruche des natürlichen Oeles, der Dichte 1,176 und dem Siedepunkte 203,5°. Beim Schütteln einiger Tropfen des Kunstproduktes mit Wasser tritt Trübung des Oeles ein; während natürliches Oel sich sofort klar abscheidet, thut dies das künstliche nicht. Nach Trimble und Schröter hat das künstliche Oel die Dichte 1,1833 bei 15° und siedet bei 217°; es ist frei von Gaultherylen, enthält aber außer Salicyl- auch Benzoesäure und besitzt nach dem Verseifen phenolartigen Geruch, während natürliches Oel auch dann noch

fast ganz wie im unverseiften Zustande riecht. Das Unrichtige dieser Angaben, soweit sie sich auf die chemische Zusammensetzung des Oeles beziehen, wies Power nach; es ist keine Spur von Benzoesäure im künstlichen Oel von Schimmel & Komp. enthalten. Sehr energisch weisen auch Schimmel & Komp. selbst in ihrem Bericht vom April 1890 die sehr leichtsinnig gemachten Mitteilungen von Trimble und Schröter zurück. Sie führen ferner als Dichte ihres künstlichen Wintergrünöles 1,187 bei 15° und als Siedepunkt 219 bis 221° an und weisen schließlich darauf hin, daß das Produkt ihrer Fabrik neuerdings eine sehr wichtige Vervollkommnung erfahren hat. Nach B. Fischer enthält nämlich die Salicylsäure des Handels 0,5 bis 1 Prozent Kresotinsäuren (Oxytoluylsäuren $C_6H_3OHCH_3COOH$), deren Methylester dann auch dem künstlichen Wintergrünöl beigemischt bleiben werden; obschon ein Schaden hierdurch kaum angerichtet werden kann, wird seit November 1889 doch in der Fabrik nur kresotinsäurefreie Salicylsäure zur Bereitung des Methylsalicylats benutzt. Letzteres ist also zweifellos rein und schon aus diesem Grunde dem natürlichen Oele entschieden vorzuziehen.

Andromedaöl. Nach J. Broughton (Jahresb. d. Chem. f. 1871, S. 807) liefert die Erikacee Andromeda Leschenaultii ein ätherisches Oel, welches fast reiner Salicylsäuremethylester ist und sich vom Wintergrünöl nur durch einen noch geringeren Gehalt an Gaultherylen unterscheidet.

## 134. Das Porschöl.

Das Porschöl stammt vom Porsch, Sumpfporst oder wilden Rosmarin (Ledum palustre L.), einer Erikacee, die im mittleren und nördlichen Europa auf Torfboden wächst. Sie ist narkotisch giftig und wird häufig bei Bierfälschungen benutzt. Ihre jungen Zweige waren früher offizinell (Seubert). Durch Destillation des blühenden Krautes mit Wasser enthält man das ätherische Porschöl (Oleum Ledi palustris; essence de Lédon). Dasselbe ist schwach rötlichgelb gefärbt, von scharfem brennendem Geschmack und durchdringend betäubendem Geruche. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und reagiert sauer. Die Ausbeute beträgt nach Meißner 1,56 Prozent aus trocknen Blättern, nach Trapp 0,22 Prozent aus blühendem Kraute. Rochleder war der Meinung, das Oel sei in den Pflanzen fertig enthalten, aber aus einer in der Familie der Erikaceen verbreiteten neutralen Substanz, dem Erikolin, gebildet; er faßte das Oel als zum Teil oxydiertes Terpen auf (Journ. Pharm. Chim. [3] 23, 1853, p. 479). Beim Stehen setzt Porschöl ein Stearopten ab, welches fast geruchlos ist, in zarten, weißen glänzenden Prismen krystallisiert und beim Erhitzen sich unter Verbreitung betäubend wirkender Dämpfe verflüchtigt. Nach älteren Angaben von Graßmann und von Buchner wäre das Porschöl so reich an diesem Stearopten, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Auch J. Trapp beschreibt das Porschöl als krystallinisch fette Masse von weißgelber Farbe, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, sowie von schwachsaurer Reaktion (Zeitschrift für Chemie 12, 1869, S. 350). Als Bestandteile führt Trapp einen flüssigen gelben Körper und ein krystallinisches seidenglänzendes Stearopten an, welche beide Substanzen man durch Filtration (Trichter mit Glaswolle verstopft) trennen kann; allerdings scheidet dann das Filtrat noch Nadeln aus, welche man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen kann. Der flüssige Anteil verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer weißen kautschukähnlichen Masse, welche bei Destillation mit Säuren oder Alkalien das Eläopten wieder frei gibt. Willigk und nach ihm Fröhde schildern aber das Porschöl als Flüssigkeit. Fröhde (Journ. f. prakt. Chemie 82, S. 181) behauptet sogar, das Porschöl scheide selbst bei starker Abkühlung kein Stearopten aus. Wird das Oel mit Kalilauge geschüttelt, so bilden sich zwei Schichten; die obere besteht aus dem mit Kalilauge nicht in Reaktion tretenden Stoffen, nämlich aus einem bei 160° siedendem Terpen $C_{10}H_{16}$ und dem bei 240 bis 242° siedenden Ericinol $C_{10}H_{16}O$. Beide Stoffe lassen sich durch fraktionierte Destillation trennen: das Ericinol ist eine bläulich grüne Flüssigkeit von unangenehmem Geschmack und Geruch, und es zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung eines Terpens. Die untere wässerig alkalische Schicht enthält die Kalisalze der Butter-, Essig- und Valeriansäure in sehr geringen Mengen, außerdem aber die Kaliumverbindung einer Substanz von der Formel $C_8H_{16}O_4$, welche Fröhde als Ledonsäure be-

zeichnet. Die freie Säure bildet ein braunes zähes Oel von durchdringendem Geruche. Diese Angaben klingen nicht sehr wahrscheinlich. — Weiter hat Iwanow aus den Blättern und Spitzen von Ledum palustre reichlich Krystalle von Ledumkampher erhalten, der bei 101° schmolz, bei 174° kochte und in alkoholischer Lösung rechtsdrehend war. Seine Formel war $C_5H_8O_2$, während Trapp (Berl. Ber. 8, 1875, S. 542) dieselbe zu $C_{28}H_{48}O$ angibt. E. Hjelt und U. Collan (Berl. Berichte 15, 1882, S. 2500) geben die Formel $C_{25}H_{44}O_2$, während B. Rizza (Berliner Berichte 16, 1883, S. 2311) aus 14 Analysen die Formel $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{16}H_{28}O$ ableitet. Letzterer fand als Schmelzpunkt 104 bis 105° und als Dampfdichte 8,1. Nach B. Ricca und A. Gorbow (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 1257) siedet das ätherische Porschöl bei 270° und besteht fast ausschließlich aus Ledumkampher. Der letztere liefert, wenn er im zugeschmolzenen Glasrohre mit Essigsäureanhydrid bis 150° erhitzt wird, ein farbloses flüssiges Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit $D = 0,9349$ bei 0° und dem Siedepunkte gegen 264° und ist sonach als Hydrat des Sesquiterpens $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24}, H_2O$ aufzufassen. Das Sesquiterpen selbst bildet den flüssigen Anteil des Porschöles, so daß letzteres also aus hauptsächlich Ledumkampher $C_{15}H_{26}O$ (Schmelzpunkt 104 bis 105°; in Nadeln sublimierbar) und wenig Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ ($D = 0,9349$ bei 0°; Siedepunkt 264°) besteht.

## 135. Das Spanisch-Flieder- oder Lilaköl.

Der spanische Flieder (Syringa vulgaris L.), ein überall im Garten- und öffentlichen Anlagen gepflanzter Baum aus der Familie der Oleaceen, besitzt Blüten von sehr starkem, angenehmem Geruch. Aus diesen Blüten gewinnt man durch Maceration oder Absorption die Fliederpomade, deren weingeistiger Extrakt die Fliederessenz bildet. Letztere riecht fast ganz wie Tuberose und dient daher als Ersatz für die sehr seltene Tuberosenessenz (Hirzel, Piesse). Man kann aber auch nach Favrot den Blumenblättern der Syringa ein ätherisches Oel entziehen, wenn man dieselben mit Aether extrahiert und den ätherischen Auszug immer von neuem auf frische Blätter gießt bis er gesättigt ist. Er scheidet sich dann beim Stehen in zwei Schichten, von denen die oberste abgehoben und der Destillation unterworfen wird. Das Destillat läßt man in der Luft stehen, damit der Aether abdunstet und erhält als Rückstand eine dickliche, bernsteingelbe Masse, das Lilaköl. Wird diese filtriert, so läuft ein gelbes flüssiges Oel ab, welches nach den Blüten riecht und beim Stehen noch mehr Stearopten ausscheidet, während auf dem Filter ein wachsähnliches Stearopten hinterbleibt (Maier). Bemerkt sei, daß häufig auch die Blüten von Philadelphus coronarius L., die sog. Zimmtröschen oder Blüten des wilden Jasmins, des Pfeifenstrauches (Familie der Saxifragaceen) unter den Namen „Lilak", französisch „seringa" gehen. Aus denselben läßt sich kein Oel, wohl aber eine Pomade gewinnen, welche als Ersatz der Orangeblütenpomade dient (Hirzel, Piesse).

## 136. Das Rosenholzöl.

Das Rosenholzöl stammt von Convolvulus scoparius L. und C. floridus L., zwei auf den kanarischen Inseln wachsenden Konvolvulaceen oder Windenarten. Holz und Wurzeln der Pflanzen enthalten das echte Rosenholzöl. Doch gehen auch noch eine Reihe anderer wohlriechender Hölzer unter dem Namen Rosenholz, so z. B. als westindisches Rosenholz, von Jamaika stammend, das von Amyris balsamifera L., Familie der Burseraceen, welches auch Citronenholz heißt; als brasilianisches Rosenholz das von Triptolomaea, Familie der Leguminosen (Seubert). Auch das Oel der Wurzel von Genista canariensis L., Familie der Papilionaceen, wurde als Rosenholzöl verkauft. Man gewinnt das Oel, indem man das Holz oder die Wurzeln nach vorheriger Zerkleinerung und Einweichung mit Wasser der Dampfdestillation unterwirft. Die Ausbeute aus Holz der Konvolvulaceen beträgt 0,2 bis zu 3 Prozent.

Das Rosenholzöl (Oleum Ligni Rhodii; Essence de Bois de Rose ou de Rhodes, fälschlich auch Essence de Jacaranda; Rhodium oil) ist etwas dickflüssig, hellgelb, mit der Zeit leicht braun werdend; von angenehmem, aber wenig nach-

haltigem Rosengeruch und bitter gewürzhaftem Geschmack. Seine Dichte beträgt 0,9064 bei 15,5°, nach anderen 0,9042. Es siedet bei 249° und ist linksdrehend. Nach J. H. Gladstone besteht es zu 80 Prozent aus einem bei 249° siedenden Terpen $C_{10}H_{16}$, welches nach Santelholz und Rosen riecht (Jahresb. f. Chemie 1863, S. 545). Ehe das Rosengeranium- und die Andropogonöle zur Verfälschung des Rosenöles benutzt wurden, diente hierzu besonders das Rosenholzöl. Seitdem hat es an Bedeutung verloren; man gewinnt es hauptsächlich aus den Abfällen, die sich bei Herstellung von Rosenholzperlen für Rosenkränze ergeben und verwendet es zu Parfümerien. Nicht selten wird es mit Ricinus- und Kopaivabalsamöl verfälscht. Nach Schimmel & Komp. besteht das Rosenholzöl des Handels überhaupt bloß aus einer Mischung verschiedener ätherischer Oele, worunter sich Rosenöl befindet. Reines Rosenholzöl ist nach Angabe der genannten Firma eine goldgelbe Flüssigkeit von höchst angenehm rosenartigem Geruche, welche schon bei + 12° in nadelförmigen Krystallen erstarrt (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450).

## 137. Das Thymianöl.

Oleum Thymi. Essence de Thym. Thyme oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Thymianpflanze (Thymus vulgaris L.), zur Familie der Labiaten gehörig, ist ein niedriger in Südeuropa heimischer, bei uns in Gärten gezogener Halbstrauch mit länglichen, am Rande zurückgerollten, unten weißfilzigen Blättern und hellvioletten Blüten. Die Blätter besitzen einen starken aromatischen Geruch (Seubert). Nach Flückiger werden bei der provençalischen Stadt Grasse jährlich 40000 kg Thymian, der dort wild wächst, geerntet und an Ort und Stelle in einfachen kupfernen Blasen destilliert (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 1294). Es wird in der Regel das frisch blühende Kraut zur Destillation benutzt. Die Ausbeute ist verschieden bei frischem und trocknem Kraut, nämlich bei letzterem 0,66 und bei ersterem 0,79 Prozent im Durchschnitt (Maier), so daß sich also die Verwendung des frischen Krautes empfiehlt.

Physikalische Eigenschaften. Das frische Thymianöl ist dünnflüssig, älteres etwas dickflüssiger. Es ist im rohen Zustande grünlichgelb bis rot, im rektifizierten farblos; doch färbt sich letzteres beim Stehen gelb bis braunrot. Der Geruch ist stark und angenehm, wie der der Pflanze; der Geschmack in der Regel kampherartig kühlend und etwas beißend. Die Dichte des Thymianöls wird verschieden angegeben; die Werte liegen zwischen 0,87 und 0,90. Williams (1889) führt 0,892 bis 0,893 bei 15,55° für rotes Oel von Mitcham an; der Bericht von Schimmel & Komp. vom April 1890 zeigt die höchsten bisher gefundenen Zahlen, nämlich für eigenes Destillat aus trockenem französischem Thymian (teils importiert, teils im Inlande gezogen): 0,909 bis 0,911; für rohes rotes französisches I^a Oel 0,903; für rektifiziertes französisches Oel 0,874; für rektifiziertes spanisches Oel 0,939; für eigenes Destillat aus frischem (bei Leipzig gezogenem) französischem Thymian 0,934 und aus deutschem Thymian 0,927. Jedenfalls besitzt das Oel aus frischem Thymian höheres spezifisches Gewicht, als solches aus trocknem Kraute. Der Siedepunkt des Thymianöls wird von Williams zu 170 bis 180° angeführt. Das Thymianöl ist leicht in Alkohol und Aether, jedoch auch in Wasser etwas löslich, und dreht den polarisierten Lichtstrahl links. Das frische rektifizierte Oel reagiert neutral, altes rotes Oel sauer.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach L. Doveri (Liebigs Annalen 64, 1848, S. 374) ist das rohe Thymianöl rotbraun und setzt nach einiger Zeit ein Stearopten ab. Das Oel fängt

bei 150° zu sieden an; die Temperatur steigt schnell auf 175°, langsam bis 180°, wieder schnell auf 230 bis 235°. Da also zwei ziemlich konstante Siedeperioden (175 bis 180 und 230 bis 235°) vorhanden sind, besteht das Oel voraussichtlich aus zwei Hauptbestandteilen. Die Fraktion 175 bis 180° nimmt Chlorwasserstoff in großen Mengen auf, färbt sich damit rotbraun, nimmt angenehm kampherartigen Geruch an und scheidet beim längeren Stehen einige Krystalle aus; unter 0° erstarrt sie. Die Fraktion 230 bis 235° ist ölig, von starkem Geruch und saurer Reaktion und der Zusammensetzung 78,7 Prozent C; 10 Prozent H; 11,3 Prozent O, woraus Doveri die Formel $C_{10}H_{15}O$ berechnet (theoretische Dampfdichte 5,23; gefundene 5,511 und 5,546). Durch sehr oft wiederholte Destillation über Phosphorpentoxyd wird aus diesem Körper ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{13}$ (89,2 Prozent C; 10 Prozent H) gewonnen, der gegen 180° zu sieden schien und wahrscheinlich neben einem Kampher in der Fraktion 175 bis 180° fertig gebildet enthalten ist. — Die folgenden Untersuchungen des Thymianöles rühren von A. Lallemand her. Derselbe nennt das Stearopten, welches Thymianöl beim Stehen ausscheidet, Thymol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man dasselbe rein. Es ist ein fester, krystallisierter, bei 44° schmelzender und bei 230° unverändert destillierender Körper. Das einmal geschmolzene Thymol bleibt lange flüssig; auf solche Ueberschmelzung ist zurückzuführen, daß man das Thymol im Thymianöl lange übersehen hat. Die Formel des Thymols ist $C_{10}H_{14}O$. Es verbindet sich mit Natron und Kali, was man zu seiner Gewinnung aus dem Oele benutzen kann. Die Fraktion 225 bis 235° des Thymianöles ist fast reines Thymol. Aber auch in der Fraktion von 185 bis 225° sind noch reichlich 33 Prozent Thymol enthalten. Man schüttelt diese Fraktion mit starker Natronlauge aus und löst so das Thymol weg, während eine ölige Flüssigkeit obenauf schwimmt. Die geringen Thymolmengen in den Anteil von 175 bis 180° bindet man durch Destillation über Aetzkali und erhält so ein Destillat von angenehmem Thymiangeruch, farblos, bei 165° siedend. Es ist dies das Terpen Thymen $C_{10}H_{16}$ (Journ. Pharm. Chim. [3] 24, 1853, p. 274). Das Thymen ist linksdrehend, während Thymol inaktiv ist. Letzteres ist isomer mit Karvakrol; es geht bei der Oxydation in Thymoïl $C_{12}H_{16}O_2$, ein Homologes des Chinins über, bei Reduktion dagegen in Thymoïlol $C_{12}H_{18}O_2$, ein Homologes des Hydrochinons (Comptes rendus 39, 1854, p. 723). Das Thymol macht etwa die Hälfte des Oeles aus und krystallisiert in schiefen rhombischen Prismen aus dem Oele, in Tafeln aus alkoholischer Lösung. Sein Geschmack ist stechend und pfefferartig; es ist in Wasser nur wenig, in Alkohol sehr leicht löslich. Das Thymen siedet bei 160 bis 165° und besitzt D = 0,868 bei 20°. Aber neben ihm ist auch Cymol $C_{10}H_{14}$ vorhanden und aus der Fraktion 170 bis 176° durch Schütteln mit Schwefelsäure zu gewinnen, indem sich hierbei das Thymen auflöst. Thymol bildet mit Alkalien eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche durch jede Säure leicht zersetzt wird; dagegen wirkt Ammoniak auf Thymol nicht ein (Liebigs Annalen 101, 1857, S. 119. — 102, 1857, S. 119). Nach H. Müller (Berl. Ber. 2, 1869, S. 130) wäre übrigens die oben angeführte Trennung von Thymen und Cymol unzulässig, da auch Cymol sich bei kräftigem Schütteln leicht mit Schwefelsäure verbindet. A. Engelhardt und P. Latschinoff konstatierten, daß aus Thymol bei Behandlung mit $P_2O_5$ Propylen $C_3H_6$ und γ-Kresol $C_6H_4OHCH_3$ entstehen; letzteres siedet gegen 190° (Berl. Ber. 2, S. 510). Die erste gelungene Synthese des Thymols führte O. Widmann aus, indem er Kuminol $C_6H_4C_3H_7COH$ zunächst in Nitrokuminol überführte; auf dieses sodann Phosphorpentachlorid einwirken ließ und Nitrocymylenchlorid $C_6H_3NO_2C_3H_7CHCl_2$ erhielt, welches bei der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff Cymidin $C_6H_3NH_2C_3H_7CH_3$ liefert; endlich Cymidinsulfat mit salpetriger Säure behandelte, wobei Thymol entsteht (Berliner Berichte 15, 1882, S. 166). Doch ist hier nicht der Ort, die verschiedenen, auf Thymol bezüglichen Untersuchungen vollständig wiederzugeben; es sei nur daran erinnert, daß Thymol ein Metacymophenol $C_6H_3C_3H_7(OH)CH_3$ ist (vergl. S 129).

Aus den besprochenen Untersuchungen geht hervor, daß Thymianöl als Hauptbestandteile Thymol $C_{10}H_{14}O$ und Thymen $C_{10}H_{16}$, als minder wichtigen Nebenbestandteil Cymol $C_{10}H_{14}$ enthält. Das Thymen dürfte wohl als Linkspinen angesehen werden. Ueber die Mengenverhältnisse der drei Bestandteile des Thymianöls ist wenig

bekannt; nach Stohmann, wie nach Deite, ist das zur Zeit im Handel befindliche Oel oft sehr arm an Thymol, was aber an bereits geschehener Entziehung desselben aus dem Oele liegt; ja mitunter soll es nur flüssige Phenole enthalten. Nach Schimmel & Komp. beträgt der Thymolgehalt eines von der Firma selbst destillierten Oels, welches besser als französisches oder spanisches Oel war, gegen 15 Prozent.

Nach der Ph. G. II. soll in Spiritus gelöstes Thymianöl auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid keine gelblichrote Farbe annehmen; dies stimmt aber nicht für wirklich reines, seiner Phenole nicht beraubtes Oel, welches vielmehr eine schmutzig grünlichbraune, später rötlich werdende Färbung zeigt. Der Grund hierfür wird darin gesucht, daß Thymianöl neben Thymol noch ein zweites Phenol enthält, dem jene Farbenreaktionen zukommen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452, 1359). Altes Thymianöl endlich rötet Lackmus, was von einer geringen Menge Essigsäure und höherer Fettsäure herrühren soll (Mierzinski, Riechstoffe). Die meisten wichtigeren chemischen Reaktionen des Thymianöles wurden bereits erwähnt. Noch sei an das Verhalten gegen Jod erinnert, wovon nach Williams 168 bis 181,5 Prozent langsam gelöst werden. Ebenso soll das Oel 1 bis 2 Prozent Aetzkali absorbieren (rotes Oel). Nach Hager scheidet ein gutes Thymianöl, von welchem man einen kleinen Tropfen auf eine möglichst große Fläche ausbreitet, schon für das Auge wahrnehmbare Thymolkörperchen aus, welche nach einigen Stunden krystallinisch erscheinen. Die Beobachtung wird durch Benutzung des Mikroskops erleichtert.

Verfälschungen, Verwendung. Das Thymianöl wird mitunter durch Terpentinöl, auch wohl durch Petroleum verfälscht. Hauptsächlich aber ist ihm häufig das Thymol entzogen, wodurch es an Wert für die Heilkunde verliert; denn nur auf dem Thymol beruht seine Verwendung als medizinische Substanz (vergl. Thymol). Sonst dient es auch zu Parfümeriezwecken, z. B. im Gemisch mit anderen Riechstoffen beim Parfümieren von Seifen; ferner bei der Bereitung von Riechstoffen und Mundwässern u. s. w. Im Handel sind besonders das französische und südspanische Oel gesucht; doch eignet sich für pharmazeutische Zwecke besonders das Oel von Schimmel & Komp., weil dasselbe zuverlässig rein und normal beschaffen ist.

Thymol $C_{10}H_{14}O = C_6H_3$ (1:3:4) $CH_3OHC_3H_7$. Man kann, wie schon früher erwähnt, das Thymol aus Thymianöl oder aus Ajowanöl (vergl. S. 312) gewinnen, und zwar nach 2 verschiedenen Methoden: 1. durch Abkühlung; 2. durch Ausschütteln mit Natronlauge und Zersetzung der alkalischen Lösung durch Salzsäure. In Deutschland wird das Oel stets aus dem indischen Ajowansamen gewonnen, dessen ätherisches Oel man mit Dampf abtreibt und dann bis zum Auskrystallisieren des Oeles abkühlt (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 548). Als Nebenprodukt ergibt sich hierbei Thymen, welches als ordinäres Seifenparfüm verwendet werden kann; nur muß der außerordentlichen Stärke des Geruches Rechnung getragen werden (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420). Die Eigenschaften des Thymols wurden schon erwähnt (Schmelzpunkt 44 bis 50°; Siedepunkt 222 bis 230°). Reines Thymol löst sich in 5 Gewichtsteilen Natronlauge von 10 Prozent Gehalt bei 30 bis 40° C. klar auf; die Lösung ist farblos oder schwach rötlich, dunkelt aber bei längerem Stehen nach. Enthält das Thymol noch Thymen, so scheidet sich dasselbe bei dieser Reaktion unter vorhergehender Trübung der Flüssigkeit in Oeltröpfchen aus. — Das Thymol wird vorzugsweise als vorzügliches Antiseptikum benutzt; es kommt in seiner Wirkung dem Sublimat am nächsten. Am bedeutendsten war sein Verbrauch, während der Choleraepidemie 1884. Es ist dabei in Rechnung zu setzen, daß Thymol auch innerlich ohne schädliche Neben- oder Nachwirkung gebraucht werden kann. Neuerdings wird Thymol (in 0,1 bis 0,3 prozentiger Lösung) innerlich gegen Diphtheritis und (durch Inhalieren von 0,05 prozentiger Lösung) gegen Keuchhusten benutzt. Soll Thymol in Pulverform innerlich gegeben werden, so ist das Pulvern in eisernen Mörsern unter Vermeidung zu starken Druckes vorzunehmen, weil

Thymol beim Pulvern in Porzellan stark elektrisch wird und sich infolgedessen ballt und anhaftet (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1324. — 13, 1889, S. 452, 1359. — Berichte von Schimmel & Komp. 1890). Immerhin ist Thymol bei innerlicher Anwendung mit Vorsicht zu gebrauchen, da größere Dosen toxische Wirkung äußern; allerdings infolge der Schwerlöslichkeit des Thymols (1 Teil Thymol in 333 Teilen Wasser) nur schwach. Eine eigentlich ätzende Wirkung, wie Phenol, besitzt Thymol bei äußerlicher Anwendung nicht (Husemann). Das Aristol ist eine durch Einwirkung von Jod-Jodkaliumlösung auf Thymol in alkalischer Lösung erhaltene Verbindung $C_{20}H_{24}O_2J_2$ = Dijoddithymol, welche als geruchloser Jodoformersatz dient (Eichhoff) (Chem. Centralbl. 61, 1. Bd. 1890, S. 487, 648), vom Organismus nicht resorbiert wird und sich bei Hautkrankheiten sehr bewährt hat. Aristol muß im Dunklen aufbewahrt werden.

## 138. Das Monarden- oder Pferdeminzöl.

Das amerikanische Pferdeminzkraut (Horse-Mint; Monarda punctata L. aus der Familie der Labiaten) liefert bei Destillation mit Wasserdämpfen ein ätherisches Oel, über welches zuerst A. E. Arppe Mitteilungen machte (Liebigs Annalen 58, 1846, S. 41). Das Oel scheidet sich leicht in einen flüssigen und einen festen Anteil, welche gesondert untersucht wurden. Das Eläopten bildet eine gelbrote, nach Thymian riechende Flüssigkeit, welche bei der Rektifikation mit Wasser hellgelb wird. Das gereinigte und getrocknete Oel siedet bei 224° und färbt sich dabei etwas dunkler. An der Luft verharzt es leicht und wird hierbei braun und dickflüssig. Das Stearopten bildet große gelbliche Krystalle von Thymiangeruch, welche nach dem Abpressen und Destillieren mit Wasser als Destillat ein farbloses, nur sehr langsam erstarrendes Oel liefern. Beim Erstarren entstehen große regelmäßige rhombische Krystallblätter neben undurchsichtigen, kugeligen, amorphen Aggregaten. Wird das rohe Stearopten für sich destilliert, so erstarrt das Destillat sofort. Auch das gereinigte Stearopten besitzt Thymiangeruch und brennend scharfen Geschmack, schmilzt bei 48° und erstarrt (wenn nicht Ueberhitzung stattfand) bei 38°. Es siedet bei 220°. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich und entspricht nach seiner Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{14}O$. Es ist kein Zweifel, daß hier Thymol vorliegt. Und zwar enthält das Monardenöl nach Schimmel & Komp., welche es seit 1884 herstellen, 20 bis 30 Prozent Thymol, ist also daran reicher als Thymianöl (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326). Nach H. Schrötter enthält das Monardenöl 50 Prozent eines linksdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$ und bis zu 25 Prozent rechtsdrehendes Thymol $C_{10}H_{14}O$. Der Rest (25 Prozent) besteht aus verschiedenen Oxydationsprodukten, einem rechtsdrehenden Kampher $C_{10}H_{18}O$, sowie Ameisen-, Essig- und Buttersäure, alle drei wohl in Form von Estern, da das Oel neutral reagiert. Bezüglich des Thymols ist noch besonders darauf hinzuweisen, daß dasjenige aus Thymianöl inaktiv ist. Ferner soll Monardenöl-Thymol im frischen Oele unkrystallisierbar sein, dagegen um so leichter bei Abkühlung auskrystallisieren, je älter das Oel wird (Chem. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 102). Mitteilungen über die physikalischen Eigenschaften des Oeles fehlen. Es wird seit 1819 in Amerika im Gemisch mit Olivenöl zu Einreibungen bei lokalen schmerzhaften Leiden angewendet, auch innerlich als Stimulans verwendet (Husemann), dürfte sich seines hohen Thymolgehaltes wegen aber auch als Antiseptikum, wie vielleicht zur Thymolgewinnung empfehlen.

## 139. Das Quendelöl.

Feldkümmelöl, Feldthymianöl, Feldpoleyöl. Oleum Serpylli. Essence de Serpolet. Mother of Thyme oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Feldkümmel oder Quendel (Thymus Serpyllum L.) ist bei uns an sonnigen Feldrainen häufig und besitzt stark aromatisch riechendes Kraut und ebensolche hellrötliche Blüten. Zur Gewinnung des Oels benutzt man das blühende Kraut, welches mit Wasser oder Wasserdämpfen destilliert wird. Die Ausbeute ist nach Klima und Standort verschieden; am reichlichsten bei südlichem Klima und kalkreichem oder mergligem Boden. Die Angaben schwanken zwischen 0,072 und 0,42

Prozent (frisch blühendes Kraut von Paris 0,072; von Grasse 0,42; nach Hagen 0,18; trockenes Kraut 0,09; nach Schimmel & Komp. 0,2 Prozent).

Physikalische Eigenschaften. Das frische Quendelöl ist dünnflüssig und gelb bis gelbbräunlich; mit zunehmendem Alter wird es aber dickflüssig und tief rot. Es hat den angenehmen Geruch der Pflanze, etwas citronenartig, und schmeckt bitter gewürzhaft. Doch scheinen auch Oele mit abweichendem, weniger angenehmen Geruche vorzukommen (z. B. solches von Sevilla). Die Dichte des Oels ist 0,893 bis 0,916 (Zeller). In Weingeist ist das Oel leicht löslich, mit Wasser bildet es eine trübe Flüssigkeit, die sich langsam klärt.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie f. 1863, S. 545) besteht das Oel fast gänzlich aus einem Terpen, wogegen E. Buri (Chem. Industrie 1, 1878, S. 270) darin ungefähr 3 Prozent eines Phenols mit Thymiangeruch, ferner geringe Mengen eines zweiten Phenols, endlich wenig Essigsäure und sehr wenig einer höheren Säure fand. Das erste Phenol ist bei —10° noch flüssig und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwach gelbgrüne Färbung; seine Sulfosäure liefert ein amorphes Kalisalz, so daß hier also nicht Thymol vorliegt. Das zweite Phenol wird durch Eisenchlorid intensiv bräunlichviolett gefärbt. Nach E. Jahns (1879) soll Quendelöl 1 Prozent Phenole, ferner Thymol und Karvakrol enthalten. Die ausführlichste Untersuchung des Oeles endlich rührt von P. Febve her (Comptes rendus 92, 1881, p. 1290). Das Oel liefert zwei Hauptfraktionen; die erste von 170 bis 200° ist ungefärbt, die zweite von 200 bis 250° stark gefärbt. Die rektifizierte erste Fraktion siedet bei 175 bis 177°, ist farblos, riecht nach Citrone und besitzt $D = 0,873$ bei 0°. Ihr Drehungsvermögen ist sehr schwach, die gefundene Dampfdichte 4,78 und die Formel $C_{10}H_{14}$; es liegt also Cymol vor, freilich noch vielleicht durch Spuren eines Terpens verunreinigt. Wird die zweite Fraktion mit Natronlauge geschüttelt und dann unveränderter Kohlenwasserstoff mit Aether weggelöst, so hat man in der alkalischen Flüssigkeit etwa vorhandene Phenole gelöst. Man gibt Salzsäure zu und schüttelt mit Aether aus, dunstet den Aether des Auszuges ab und rektifiziert den Rückstand. Derselbe bildet eine farblose, ölige, bei 233 bis 235° siedende Flüssigkeit, welche nach Feldkümmel riecht, die Dichte 0,988 bei 0° besitzt und auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$ ganz genau, so daß hier ein flüssiges Thymol vorliegt. Letztere Angabe ist jedoch nach E. Jahns (Berliner Berichte 15, 1882, S. 819) irrtümlich, insofern nicht ein flüssiges Thymol, sondern eine Mischung von Thymol mit dem isomeren Karvakrol vorhanden ist. Allerdings ist die Menge des letzteren sehr gering.

Sonach besteht Quendelöl aus Cymol $C_{10}H_{14}$ und Thymol $C_{10}H_{14}O$ nebst wenig Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ und vielleicht Spuren eines Terpens $C_{10}H_{16}$.

Jod wird von Quendelöl in ziemlichen Betrage aufgenommen, wobei Erhitzung eintritt. Bei 85° brennt das Gemisch an. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte dunkelbraun und verharzt es in der Hitze. Schwefelsäure verdickt es unter Dunkelbraunrot- bis Karmoisinrotfärbung.

Verwendung. Das Quendelöl wurde früher medizinisch als Karminativum gegeben, sowie als Zusatz bei stimulierenden Bädern benutzt. Auch als Augenmittel, wie bei Herstellung von Salben und Pflastern fand es Benutzung. Zur Zeit kommt es nur noch sehr selten in Anwendung, etwa als Ersatz von Thymianöl in der Parfümerie. In Paris wird das Oel zweimal im Jahre, nämlich das erste Mal in den Monaten Mai und Juni, das zweite Mal im Herbst dargestellt (Piesse).

## 140. Das Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae. Essence de Menthe poivrée. Peppermint-oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Pfefferminze (Mentha piperita L.) gehört zur Familie der Labiaten; ihr Kraut riecht gewürzhaft und ist offizinell, dient aber auch zur Gewinnung des Pfefferminzöls. Das beste Pfefferminzöl kommt von Mitcham in der englischen Grafschaft Surrey. Aber auch in Nordamerika hat der Anbau sehr zugenommen; so sind in den Staaten New York (Wayne County) und Ohio 400 ha, in Michigan (St. Josef County) 800 ha mit Pfefferminze bepflanzt. 100 a geben in der Regel 7,3 kg Pflanzen zur Destillation, im Werte von etwa 55 Mark. Man pflanzt die Wurzeln der Pfefferminzpflanzen dicht nebeneinander in Reihen, zwischen denen Raum zum Beschreiten der Pflanzung gelassen bleibt. Gegen Ende August geschieht der Schnitt; das Kraut wird (wie Heu) zu Haufen geschichtet und nach einigen Tagen der Trocknung in die Fabriken gebracht. Vor dem Schnitte muß alles Unkraut, welches sich gern zwischen den Pfefferminzpflanzen ansiedelt und dann die Güte des Oels schwer schädigt, ausgerissen und beseitigt werden. Die Ernte des ersten Jahres ist die beste; aber erst nach fünf Jahren muß man die Felder umpflügen und wechseln. Der Destillationsapparat ist auf Dampfbetrieb berechnet. Die Blase besteht aus einem hölzernen Fasse, in welches man die Kräuter mit den Füßen einstampft. Dann setzt man den Helm luftdicht auf und läßt vom Boden aus Dampf eintreten. Von etwa 100° an fängt das Oel an abzudestillieren. Es entweicht durch den Hals der Retorte mit den Wasserdämpfen in den Schlangenkühler. In der Vorlage sammelt sich das Oel an der Oberfläche an und wird mit Röhrchen abgesaugt, aus denen man es in zinnerne Flaschen füllt. Der getrocknete Destillationsrückstand bildet ein gutes Futter für Schafe.

Von England aus werden jährlich etwa 6000 kg Pfefferminzöl ausgeführt; der Reingewinn macht etwa 18 Prozent aus. Die Pfefferminze findet bei Mitcham alle Bedingungen zu ihrem Gedeihen: gemäßigte Temperatur, feuchten und sandigen Boden. Man baut dort zwei Sorten, die weiße und die schwarze Pfefferminze Die letztere Spielart hat dunklere Blätter und Blüten als die gewöhnliche weiße Varietät; sie liefert ein minder feines Oel, als weiße Pfefferminze, so daß der Wert des Weißpfefferminzöles um etwa 23 Mark für das Kilogramm höher steht. Dagegen ist die schwarze Pfefferminze viel widerstandsfähiger gegen die Einflüsse von Klima und Witterung und liefert reicheren Ertrag an Oel, nämlich etwa 20 Prozent mehr. — In Frankreich ist es besonders Grasse und Cannes in der Provence, welche Pfefferminzöl erzeugen, etwa 3000 kg jährlich. Seit der Bewässerung der Ebene von Gennevilliers wird auch hier die Pfefferminze im großen gezogen, wobei man die Erfahrung von Mitcham verwertet und ein dem Mitchamöl ebenbürtiges Produkt erzielt hat (Piesse). Das Oel von Lincolnshire (England) kommt dem feinsten Mitchamöl an Güte sehr nahe.

In Nordamerika wird die Pflanze hauptsächlich in den Staaten New York, Ohio und Michigan kultiviert. Die größten Anlagen in St. Josef County, Michigan, besitzt H. Hall von Three Rivers, der stets 16187 a mit Pfefferminze bepflanzt hat und in seinen 4 Destillerien täglich 227 kg Oel erzeugen kann. Die Gesamtproduktion an Pfefferminzöl in St. Joseph County beträgt 27000 bis 31000 kg. Andere Firmen sind H. T. Cuschmann in Three Rivers, A. M. Todd in Nottawa, A. P.

Emery in Mendon, G. Knech in Centreville u. s. w. (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 292).

Der Anbau erfolgt in der schon beschriebenen Weise. Die Pflanzen werden in voller Blüte geschnitten und frisch oder getrocknet zur Destillation gebracht. Die Blasen bestehen aus hölzernen Fässern von etwa 1,83 m Höhe und Durchmesser; am Boden der Fässer liegen die mit dem Dampfkessel verbundenen Dampfrohre. Wenigstens zwei Blasen sind stets im Betriebe, damit der letztere ununterbrochen geführt werden kann. Etwa 8 cm über dem Boden der Blase befindet sich der Siebboden, über welchen ein starker Eisenkranz fast vom Durchmesser des Fasses gelagert ist; derselbe besitzt schwere Querstangen und dient zum Herausnehmen der Beschickung nach beendeter Destillation: die Kräuter werden mit Heugabeln eingeworfen und von den Arbeitern festgestampft, bis 1/3 des Fasses voll ist. Dann läßt man Dampf ein, welcher die Pflanzen erweicht und erneutes Nachfüllen von Kraut ermöglicht. Ist die Beschickung beendet, so schließt man die Blase, verbindet sie mit dem Kühler und beginnt die Destillation. Die Vorlage ist etwa 1,83 m hoch und 30,5 cm weit; von ihrem Boden aus biegt sich seitlich ein offenes Rohr aufwärts bis fast zur Höhe der Vorlage, welches den Abfluß des Kondenswassers ermöglicht. Die Destillation trockner Pflanzen verläuft dreimal so schnell, wie diejenige frischer Pflanzen. Nach A. M. Todd liefern 907,2 kg trockne Kräuter in einer halben Stunde 9,1 kg Oel, dagegen ebensoviel grüne Kräuter nur 0,9 kg Oel pro Stunde. An einem trocknen Septembertage wurden zwei gleiche Ladungen Pfefferminze auf demselben Felde geschnitten. Die eine Ladung wurde sofort destilliert und ergab 0,281 Prozent Oel; die andere wurde 6 Monate getrocknet und dann zur Destillation gebracht, wobei sie 0,268 Prozent Oel lieferte. Der geringere Ertrag kommt nach Todd daher, daß beim Trocknen Blätter und Blüten, welche das Oel enthalten, zum Teil abfallen und verloren gehen, das Material also öärmer wird, dagegen nicht von Verdunstung des Oeles. Der Feuchtigkeitsverlust der Kräuter beim Trocknen betrug 49,4 Prozent. Erst bei sehr langer Trocknung tritt allerdings teilweise Schädigung des Oeles infolge eintretender Oxydation auf (Polyt. Centralbl. 26, 1860, S. 207. — Seifenfabrikant 6, 1886, S. 513 — 8, 1888, S. 461.) Die amerikanischen Anpflanzungen sind mit Pflanzen von Mitcham ausgeführt; das Oel ist dem von Mitcham fast gleichwertig; es werden etwa 62000 kg Oel in den Vereinigten Staaten erzeugt (1888). Nach Todd hat das Oel aus getrockneten Pflanzen ein etwas feineres Aroma, als das aus frischer Pfefferminze.

Eine massenhafte Erzeugung von Pfefferminzöl findet in Japan statt. Das japanesische Oel eignet sich allerdings seines unangenehm bitteren Geschmackes wegen, der wahrscheinlich durch einen Gehalt an Menthon $C_{10}H_{18}O$ bedingt ist, nicht für Genußzwecke, wohl aber als Seifenparfüm und zur Erzeugung billiger Toiletteartikel. Ebenso kann es zur Mentholgewinnung Verwendung finden. Es kommt als „getrenntes" oder „ungetrenntes Oel" oder in Krystallen in den Handel; d. h. man bringt entweder nur den flüssigen oder nur den festen Anteil des Oels oder endlich das Gemisch aus beiden zum Verkauf, welch letzteres 30 bis 50 Prozent Krystalle von Menthol enthält.

In Japan finden jährlich zwei Schnitte der Pflanzen statt, im September bis Oktober und im November bis Dezember. Im Jahre 1885 wurden von Japan 8606, im Jahre 1886 schon 34020 kg Oel ausgeführt; 1887 ergab die japanesische Ernte 72000 kg Pfefferminzöl; 1888 wurde sie auf 64000 kg geschätzt; 1889 kamen von Japan aus etwa 18960 kg flüssiges Oel, 11230 kg Krystalle und 6630 kg ungetrennte Ware, also im ganzen 36820 kg, in den Handel (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420, 1323. — 11, 1887, S. 450, 547. — 12, 1888, S. 1396. — 13, 1889, S. 1359. — Bericht von Schimmel & Komp. 1890, April S. 36).

Die Pfefferminze wird auch in Italien und Spanien, wie in Deutschland angepflanzt. Die Produktion Italiens betrug 1888 etwa 1200, die Deutschlands etwa 400 kg Pfefferminzöl (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451). In Deutschland wird die Pfefferminze an einigen Stellen Thüringens (Ringleben, Cölleda) in Menge

kultiviert. Sie liefert hier drei Schnitte; das Kraut wird auf Dörrapparaten, welche den für Trocknung von Obst oder Gemüse verwendeten gleichen, getrocknet und dann in den Handel gebracht. Die beste Pflanzzeit ist nach dem letzten Schnitte im Spätsommer; die Wurzelkeime werden in 20 cm Entfernung gepflanzt. Die Pfefferminze verlangt durchlassenden, etwas feuchten Boden und gedeiht gut, wenn für Bodenlockerung und Beseitigung des Unkrautes gesorgt wird. Thüringer Oel ist mit feinem amerikanischen Oele gleichwertig (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1359). Ueber ein russisches Pfefferminzöl berichtet H. Andres (Chem. Centralbl. 61, 2, 1890, S. 63, 149).

Ganz besondere Beachtung verdient, daß nach A. Jardou die Pfefferminze zur Bildung von Blendlingen neigt, welche nicht den gewünschten Geruch besitzen, und weiter, daß auf den Pfefferminzfeldern zahlreiches Unkraut gedeiht, welches, wenn es mit zur Destillation gelangt, den Geruch des Oeles schwer schädigt. Ueber letzteren Punkt macht A. M. Todd einige Mitteilungen (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1406), welche sich auf die in Mitcham gemachten Anpflanzungen beziehen. Hier sind es namentlich Erigeron canadense L., ferner Erechthites hieracifolia Rafinesque und Ambrosia trifida, alle drei zu den Kompositen gehörig, welche auf den Feldern zwischen der Pfefferminze wachsen. Sie liefern unangenehm riechende flüchtige Oele, welche bei der Destillation dem Pfefferminzöle sich beimischen und dessen Geruch und Geschmack verschlechtern, natürlich auch den Mentholgehalt herabdrücken.

Der Ertrag an Pfefferminzöl ist nach Zeller 1,336 Prozent für trockenes Kraut. Nach Todd würden frische Kräuter pro Stunde 0,1 Prozent, trockene Kräuter in einer halben Stunde 1 Prozent Oel liefern, während zwei weitere Angaben Todds die Ausbeute aus frischem Kraut zu 0,281 Prozent, die aus getrocknetem zu 0,268 Prozent anführen. Nach Schimmel & Komp. liefert frische Pfefferminze 0,3 und trockenes Kraut 1 bis 1,25 Prozent Oel.

Physikalische Eigenschaften. Das rohe Pfefferminzöl ist grünlich bis gelb gefärbt (nach Martius mitunter durch Chlorophyll smaragdgrün). Durch Schütteln mit Knochenkohle oder durch Rektifikation erhält man es farblos; es färbt sich aber beim langen Stehen dunkler, selbst bräunlich. Es besitzt durchdringenden Pfefferminzgeruch und stark brennenden kampherartigen, hinterher anhaltend kühlenden Geschmack. Reibt man das Oel unterhalb der Augen ein, so reizt es diese zu heftigen Thränen (Maier). Altes Oel, auch japanisches Oel schmecken unangenehm bitterlich. Die Dichte liegt zwischen 0,84 und 0,961; sie nimmt mit dem Alter zu. Nach Williams (1889) hat Mitchamöl D = 0,903 bis 0,908 bei 15,55°; amerikanisches Oel D = 0,904 bis 0,911 bei 15,55°; japanisches Oel D = 0,896 bis 0,9 bei 15,55°. Die niederländische Pharmakopöe verlangt D = 0,9 bis 0,92, welcher Bedingung das amerikanische Oel, Marke F. S. & Co., entspricht. Das japanische Oel zeigt nach B. C. Niderstadt (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 238) D = 0,96 bis 0,961. Schimmel & Komp. führen für das Pfefferminzöl D = 0,9 bis 0,903 bei 15° an. Der Siedepunkt liegt nach Kane bei 188 bis 193°, nach anderen bei 211,5° (Mierzinski, Riechstoffe); nach Williams für Mitchamöl bei 206,7 bis 208,3°; für amerikanisches Oel bei 204,4 bis 205,6; für japanisches Oel bei 203 bis 204,4°. — Das Pfefferminzöl löst sich leicht in Spiritus von D = 0,831 bis 0,837, ebenso müssen sich 5 Tropfen Pfefferminzöl in 20 Tropfen Eisessig lösen, welche Lösung allmählich eine dunkelblaue, kupferfarbig fluoreszierende Farbe annimmt, jedoch nur bei Luftzutritt (Polenske, Schimmel). Die Färbung wird durch flüchtige stickstofffreie Körper bedingt. Bei genügender Abkühlung scheidet das Oel Stearopten ab; allerdings sind die Angaben über die Temperatur, bei welcher dies geschieht ver-

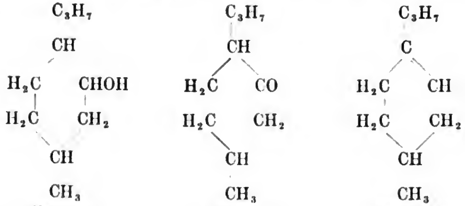
schieden (Dublanc, englisches Oel bei 8°; Martius, deutsches Oel 22°); bei 0° soll ein gutes Oel größtenteils erstarrt sein. — Das Pfefferminzöl ist linksdrehend und zwar finden sich folgende Angaben: englisches Oel $\alpha_D =$ — 34,29; französisches Oel $\alpha_D = -14,3°$; japanisches Oel im Soleil-Ventzke — 105 bis — 106°. — Endlich ist zu erwähnen, daß frisches Oel neutral, altes sauer reagiert.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die ersten Untersuchungen des Pfefferminzöles rühren von Dumas, von Blanchet und Sell, von Walter und von Kane her. Nachdem schon 1771 Gaubius aus Pfefferminzöl von Utrecht Krystalle von Pfefferminzkampher erhalten hatte, den man aber lange Zeit für gewöhnlichen Kampher hielt, ermittelten einerseits Dumas, andrerseits Blanchet und Sell für diesen bei Abkühlung aus dem Oele sich abscheidenden Körper die Formel $C_{10}H_{20}O$, welche durch Walters Dampfdichtebestimmung (5,62 statt 5,455) als richtig bestätigt wurde (1839). Der Pfefferminzkampher bildet farblose Prismen von Pfefferminzgeruch und Geschmack, die in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich sind und nach genannten älteren Autoren bei 25 bis 34° schmelzen, bei 208 bis 215,5° sieden. Der Kampher ist unzersetzt flüchtig und brennt mit wenig rußender Flamme; er wird von Aetzkali gar nicht, von Brom sehr heftig angegriffen, wobei Bromwasserstoff entweicht und eine schöne rote Verbindung entsteht. Jod wirkt dagegen schwach ein. Wird Pfefferminzkampher mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entstehen zwei Schichten, eine obere sehr bewegliche blutrote, eine untere schwere dunkelrote. Bei der Destillation geht ein farbloses Oel über, während dunkelgefärbte Phosphorsäure im Rückstand bleibt. Wird das Destillat noch zweimal in gleicher Weise der Einwirkung von $P_2O_5$ ausgesetzt und rektifiziert, so bildet es schließlich eine leichtflüssige, farblose Substanz von angenehm cymolähnlichem Geruch und erfrischendem Geschmack, welche sich in Alkohol löst, bei 103° siedet und $D = 0,851$ bei 21° besitzt. Der Körper besitzt die Formel $C_{10}H_{18}$ und heißt Menthen. — Wird Pfefferminzöl mit Kalium versetzt, so wird letzteres oxydiert; beim Erwärmen wird das Ganze trübe und trennt sich auf Zugabe von Wasser in zwei Schichten: eine rotgefärbte Kalilauge und ein Gemisch von unverändertem Oele mit Menthen. Chlorwasserstoff wird von Pfefferminzöl in großen Massen aufgenommen, wobei das Ganze sich in eine dicke Masse verwandelt.

Besonderes Interesse erregte der Pfefferminzkampher, dessen nähere Beschaffenheit von Oppenheim studiert wurde (Liebigs Annalen 120, 1861, S. 350. — 130, 1864, S. 176). Nach ihm schmilzt japanesischer Menthakampher im reinen Zustande bei 36° und siedet bei 210°; er ist linksdrehend mit $[\alpha] = 59,6$. Seine chemischen Eigenschaften deuten darauf hin, daß er ein Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ ist, für welchen der Name Menthol zu wählen ist. Allerdings gelang es Oppenheim nicht, aus dem Menthol einen Aldehyd oder die entsprechende Säure darzustellen; das Menthol würde als Homologes des Allylalkohols aufgefaßt werden können ($C_nH_{2n}O$). — J. H. Gladstone führt als Dichte des Menthols 0,9394 bis 0,9515 bei 20°, als Siedepunkt 225° und als Cirkularpolarisation — 103 bis — 114° an (Chem. News. 24, 1871, p. 283). Nach G. H. Beckett und A. Wright schmilzt Menthol bei 42° und siedet bei 212°, während Menthen bei 164,5 bis 165,5° siedet und mit Brom sich zu Tetrabromdekan $C_{10}H_{18}Br_4$ verbindet; beim Erwärmen liefert letztere Verbindung Cymol $C_{10}H_{14}$ (Jahresb. d. Chemie 1876, S. 504). M. Moriya untersuchte japanesisches Menthol, von Yonezawa stammend, welches das spezifische Drehungsvermögen — 59,3° und die Dichte 0,89 bei 15° besaß. Der Schmelzpunkt lag bei 35 bis 37°, der Siedepunkt bei 210 bis 212°. Durch Oxydation mit Chromsäure bei 120° entstand ein farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, welches bei 204 bis 205° kochte und $D = 0,9032$ zeigte. Wird Pfefferminzöl stark gekühlt, so krystallisiert das Menthol aus. Der flüssige Anteil hat im rektifizierten Zustande eine der Formel $C_{10}H_{18}O$ entsprechende Zusammensetzung (Chemical News. 42, 1880, p. 268). Das reine Menthol schmilzt nach R. W. Atkinson und H. Yoshida bei 42,2° und erstarrt wieder bei 40,3°. Der korrigierte Siedepunkt ist 212°. Der bei Behandlung mit Chromsäure entstehende Körper $C_{10}H_{18}O$ wird Menthon genannt und bildet eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit mit $[\alpha]_D = +21°$. Läßt man auf Menthol in

Petroleumlösung Natrium einwirken, so entstehen wieder geringe Mengen von Menthol. Das Menthon scheint also zum Menthol in demselben Verhältnisse zu stehen, wie Kampher zum Borneol. Auch bei Behandlung von Menthol mit Chlorzink läßt sich Menthon darstellen. Die Strukturformeln der betreffenden Verbindungen sind wahrscheinlich wie folgt zu fassen:



Menthol Menthon Menthen.

(Vergl. Chem. News. 44, 1881, p. 283).

Inzwischen hatten auch Flückiger und B. Power den flüssigen Anteil des Pfefferminzöles untersucht und gefunden, daß derselbe bei 165 bis 260° übergeht und zu den Terpenen zu zählen ist; die Formel, welche man ihm vorläufig beilegen muß, ist $(C_{10}H_{16})_n$. Weiter hatten sie Spuren eines Körpers im flüssigen Anteil des Mitchamöles gefunden, welcher sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet (Jahresb. d. Chemie 1880, S. 1080). Auch H. Trimble ist der Ansicht, daß im Pfefferminzöl eine geringe Menge eines schwer isolierbaren Terpens sich vorfindet (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1891). A. M. Todd spricht ferner die Vermutung aus, daß manches Pfefferminzöl in sehr geringer Menge Aldehyde oder Ketone enthält, ja daß mitunter auch Karvol darin vorkommt (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1406). — Endlich sei darauf hingewiesen, daß japanisches Pfefferminzöl, wie schon erwähnt, wahrscheinlich Menthon enthält (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450).

**Es besteht also das Pfefferminzöl aus vorwiegend Menthol $C_{10}H_{20}O$ mit wenig Terpen; vielleicht enthält es auch Spuren von Aldehyden oder Ketonen sowie in manchen Fällen Menthon. Der Mentholgehalt beträgt nach Stohmann: bei japanischem Oel 50 bis 55, bei Mitchamöl 40 bis 45 und bei amerikanischem Oele nur 20 bis 25 Proz.**

Nachtragsweise sei erwähnt, daß E. Beckmann (Liebigs Annalen 250, 1889, S. 322) gefunden hat, Menthol sei entgegen bisherigen Angaben sehr leicht oxydierbar, indem Chromsäure sehr leicht daraus Menthon bildet. Die Mengenverhältnisse für diese Reaktion sind: 69 g $K_2Cr_2O_7$; 50 g konzentrierte Schwefelsäure; 300 g Wasser; 45 g krystallisiertes Menthol. Erwärmt man die drei zuerst genannten Reagentien bis 30°, wobei sich alles löst, und trägt dann das Menthol ein, so gewinnt man Linksmenthon, eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von zart pfefferminzartigem Geruche und bitterem Geschmack, die nicht erstarrt, D = 0,896 bei 20° besitzt und bei 207° siedet. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -28,18°$; ihr Charakter der eines Ketons. Gießt man Linksmenthon auf gefrorene Schwefelsäure, schüttelt bis zum Zerfließen um, erwärmt vorsichtig bis 30° und gießt alsdann auf eine große Masse Eis aus, so scheidet sich Rechtsmenthon mit $[\alpha]_D = +28,46°$ ab, dessen physikalische und chemische Eigenschaften übrigens mit denen des Linksmenthons identisch sind. Es ist das Menthol als sekundärer Alkohol, das Menthon als zugehöriges Keton aufzufassen. Die von E. Bamberger und W. Lodter beobachtete Thatsache, daß Menthol (gerade wie Borneol) durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium und darauf folgenden Zusatz von Schwefelkohlenstoff Salze der Menthylxanthogensäure $C_{10}H_{19}OCS(SH)$ liefert, spricht ebenfalls dafür, daß Menthol ein echter Alkohol ist (Berl. Ber. 23, 1890, S. 213). A. M. Berkenheim endlich stellte aus Menthol durch 45stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bis auf 200° ein Naphten $C_{10}H_{20}$ mit D = 0,79 bei 15° und dem Siedepunkte 168,5 bis 170° her (Chemiker Zeitung 14, 1890, S. 125).

Von weiteren chemischen Reaktionen des Pfefferminzöles seien noch die folgenden erwähnt. Das Pfefferminzöl nimmt nach Williams verschiedene Mengen von Aetzkali auf, nämlich Mitchamöl 1,83 bis 1,97 Prozent, amerikanisches Oel 2,71 bis 4,37 Prozent und japanisches Oel 2,22 bis 2,29 Prozent. Auch die absorbierten Jodmengen sind recht verschieden: für Mitchamöl 36,85 bis 46,37 Prozent; für amerikanisches Oel 53,09 bis 71,7 Prozent; für japanisches Oel 37,08 bis 56,06 Prozent. Das Jod wird vom Pfefferminzöl ohne merkliche Erhitzung aufgenommen; doch konstatierte G. Koll beim Befeuchten von gepulvertem Jod mit Pfefferminzöl Temperaturen von 41 bis 54°; heftigere Reaktion trat allerdings nicht ein. Auch Weppen und Lüders beobachteten beim Vermischen von deutschem Pfefferminzöl mit Jod Erwärmung (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1614. — 10, 1886, Rep. S. 92). Nach A. Ihl liefert Pfefferminzöl, welches man mit Alkohol verdünnt und mit Rübenzucker versetzt hat, beim Erwärmen mit Salz, oder Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung. Da Menthol diese Reaktionen nicht gibt, so ist sie offenbar auf Rechnung der übrigen Pfefferminzölbestandteile zu setzen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 264). Fügt man zu 5 bis 6 Tropfen Pfefferminzöl 25 bis 30 Tropfen reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so erhitzt sich amerikanisches Oel unter Entwickelung von Dämpfen und dunkelbräunlichrote Färbung wird bemerkbar, während deutsches Oel unter Erhitzung, aber ohne Dampfbildung sich gelblichrot färbt. Englisches Oel verhält sich wie deutsches, zeigt jedoch schwache Erhitzung und dunkelgelblichrote Farbe. Wird zu 25 Tropfen Alkohol + 1 Tropfen Salpetersäure ein Tropfen Pfefferminzöl hinzufügt, so tritt innerhalb einer halben Stunde blaue bis blaugrüne Färbung auf; ebenso, aber stärker, bei Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure (D = 1,2) zu 50 bis 60 Tropfen Oel (Mierzinski, Riechstoffe). Der bei Einwirkung verschiedener Säuren entstehende blaue Farbstoff ist nicht lichtbeständig und dürfte Phyllocyanin sein (Polenske, Král)

Verfälschungen, Anwendung. Das Pfefferminzöl erleidet häufige Verfälschungen und Entwertung, teils durch Zusätze fremder Art, teils durch Entziehung von Menthol oder Mitdestillation von fremden Pflanzen. Von eigentlichen Zusätzen sind zu nennen: Spiritus, Terpentinöl, Eukalyptusöl, Kopaivabalsamöl, Kampheröl, angeblich auch Senf- und Ingweröl.

Weingeist kann man durch die Tanninprobe, Terpentinöl durch die Jodprobe erkennen. Eukalyptusöl erkennt man daran, daß so verfälschtes Pfefferminzöl auf Zusatz von Schwefelsäure Dämpfe ausstößt und dann selbst auf Zusatz der 20fachen Weingeistmenge nicht klar wird. Kopaivaöl findet man nach S. Martin bei vorsichtigem Erhitzen des mit konzentrierter Salpetersäure vermischten Oeles bis zum Sieden. Nach dem Erkalten ist alsdann Verdickung bemerkbar, weil Kopaivaöl bei dieser Reaktion butterartig wird, während Pfefferminzöl sich bloß braun färbt (Deutsche Industriezeitg. 1869, S. 9). Kampheröl wird nach Stevens häufig als Verfälschungsmittel angewendet, namentlich, nachdem dem Pfefferminzöl Menthol entzogen wurde. Das Gemisch wird bei Zusatz von 4 g Salpetersäure von D = 1,42 zu 1 Tropfen Oel nach 15 bis 20 Minuten gelb bis rot; ferner ist die Jodabsorption vermindert; endlich läßt das Drehungsvermögen (Pfefferminzöl — 38 bis — 55°; Kampheröl + 34°) auf einen Zusatz von Kampheröl schließen (Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 404). Nach E. C. Federer soll man 10 ccm Pfefferminzöl mit 20 ccm Alkohol (94° Tr.) in einen graduierten Cylinder schütten und 10 ccm Wasser von 10° C. zufügen, darauf stehen lassen und das Volumen der oberen Schicht ablesen, welches bei reinem Oel 14 ccm, bei verfälschtem und mentholfreiem Oel dagegen 12,5 ccm betragen soll (Riechstoffe).

Durch Mitdestillation fremder Kräuter bei Gewinnung des Pfefferminzöls können namentlich Erigeronöl (von Erigeron canadense L.) und Grünminzöl (von Mentha viridis L.) in das Pfefferminzöl gelangen.

Nach Vigier und Cloëz ist Erigeronkraut auf den amerikanischen Pfefferminzfeldern sehr verbreitet, und es ist möglich, daß 8 bis 13 Prozent Erigeronöl alsdann bei Destillation der Kräuter in das Pfefferminzöl gelangen. Solches Oel dreht den polarisierten Lichtstrahl nur schwach links und gibt beim Vermischen mit dem gleichen Volumen von 85prozentigem Alkohol eine trübe Lösung; auch wird es durch Natronlauge rot gefärbt (Chem. Centralbl. (3) 18, 1887, S. 416). Für Erkennung des Grünminzöles dürfte einen Anhalt geben, daß dasselbe nach H. Trimble nicht Menthol, sondern Karvol $C_{10}H_{14}O$ enthält. Auch die Ver-

harzung mancher Pfefferminzöle ist nach Schmidt auf ihren Gehalt an schon bei der Gewinnung beigemischten fremden Oelen zurückzuführen. Die Trübung, welche manche Oele bei der Behandlung mit Alkohol erfahren, soll von harzartigen Körpern herrühren, welche man durch anhaltendes Schütteln mit Magnesia beseitigen kann (1 kg Oel + 15 g MgO). Namentlich lange gelagerte amerikanische Oele sind reich an solchem Harz; so lieferten z. B. 60 kg solchen Oeles 3 kg Harz (5 Prozent). Dieses Harz ist wohl auch die Ursache, daß amerikanisches Pfefferminzöl oft beim Lagern einen terpentinartigen Geruch annimmt (Chemisches Centralblatt [3] 18, 1887, S. 736). —

Was endlich das mentholfreie Oel anlangt, so ist dasselbe leicht an seinem Verhalten in der Kälte zu erkennen.

Nach Schimmel & Komp. verfährt man am besten so: Ein Probierglas wird fast vollständig mit dem Oele gefüllt und in ein Gemisch aus gleichen Teilen Eis und Kochsalz eingestellt. Nach 10 bis 15 Minuten muß es molkig, undurchsichtig und dick oder gallertartig werden. Man wirft nun 4 bis 5 kleine Krystalle von reinem Menthol hinein, verkorkt wieder, schüttelt stark und stellt abermals in die Kältemischung ein. Nach kurzer Zeit muß alles krystallinisch erstarrt sein. Versagen die angeführten Proben, so war das Oel entmentholisiert. Es kommt z. B. italienisches Oel auf den Markt, welches gar kein Menthol enthält (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 420. — 13, 1889, S. 451). —

Was die Verwendung des Pfefferminzöls anlangt, so ist dieselbe eine sehr vielseitige in der Parfümerie, Likörfabrikation, Kuchenbäckerei, Pharmazie u. s. w. Bekannt ist das Pfefferminzöl als Bestandteil der Pfefferminzkügelchen und des Pfefferminzlikörs, als Seifenparfüm und Bestandteil verschiedener Mundwässer. Seine weingeistige Lösung bildet einen Hauptbestandteil des Eau de Botot. Zu Genußzwecken läßt sich aus schon angeführten Gründen japanisches Oel nicht wohl verwenden; ebenso ist Pfefferminzöl, dem das Menthol entzogen wurde, zu medizinischen Zwecken unbrauchbar, zu Parfümeriezwecken minderwertig. Die Heilwirkung des Pfefferminzöls beruht auf seinem Gehalte an Menthol; es wird als Stomachikum, Digestivum, Karminativum, Exzitans und schmerzlinderndes Mittel, sowohl innerlich, wie auch äußerlich benutzt. Von L. Braddon wird das Oel als bestes Antiseptikum bei Diphtheritis, auch als Heilmittel bei Schwindsucht empfohlen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 451). Außer in Form der Pastillen (Rotulae Menthae piperitae), wird es als Oelzucker und in Form von Salben und Pflastern appliziert.

Menthol. Ueber die Eigenschaften des Menthols ist bereits früher (S. 129 und 377, 378) berichtet worden; es erübrigt hier festzustellen, daß seit einer längeren Reihe von Jahren das Menthol $C_{10}H_{20}O$ aus dem Pfefferminzöl gewonnen und für sich in den Handel gebracht wird. Die Gewinnung des Menthols aus dem Pfefferminzöl erfolgt nach A. M. Todd am besten so, daß man zuerst durch fraktionierte Destillation den niedriger siedenden Anteil, welcher vorzugsweise aus Terpen besteht, beseitigt. Der Rückstand wird zweimal rektifiziert, bis man ein an Menthol sehr reiches Oel erhalten hat. Dieses kühlt man ab, wobei Menthol auskrystallisiert (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1406). Die gewöhnliche Darstellungsweise geht indessen einfach von der Abkühlung des Pfefferminzöles aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Zentrifugieren, Abpressen u. dergl. mehr, unter Umständen auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Ausbeute beträgt nach Schimmel & Komp. ungefähr 50 Prozent für chemisch reines Material. Der Preis ist enorm gesunken: Oktober und November 1883 130 Mark für 1 kg, Dezember 1889, nur 15 Mark (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — Bericht April 1890, S. 52). Das Menthol bildet nach den Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des deutschen Apothekervereins farblose, glänzende, nadel- oder säulenförmige Krystalle von starkem Geruche nach Pfefferminze und eigentümlich aromatischem Geschmacke. Es schmilzt bei 43°, siedet bei 212° und verflüchtigt sich im Wasserbade vollständig. In einer Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen

Salpetersäure darf es keine Färbung hervorbringen (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 186). Bemerkt sei, daß E. Beckmann eine Methode angegeben hat, nach welcher man vom Kampher oder Menthon zum Borneol oder Menthol gelangen kann (durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Körpers; vergl. S. 128). Obwohl das Verfahren patentiert ist (D. R. P. 42458) dürfte es wohl keine hohe praktische Bedeutung haben, soweit es sich um Mentholgewinnung handelt. Die Verwendung des Menthols ist eine ziemlich bedeutende. Namentlich wird er zu Menthol- oder Migränestiften verarbeitet, welche als angenehme kosmetische Heil- und Erfrischungsmittel benutzt werden, namentlich bei Migräne. Weiter benutzt man nach Cholewa Menthol gegen Nasendiphterie, auch als Mentholin-Schnupfpulver. Die Mentholpastillen werden von L. Browne als Hustenstillungsmittel verwendet. C. L. Dana gibt Menthol innerlich in Dosen von 0,3 bis 1,2 g, wobei es herzreizend und auf Nervenschmerz stillend wirkt. Besonders hat es sich bei Migräne, neuralgischem Schmerz über den Augen, bei neurasthenischem, gastrischem und amänischem Kopfschmerz bewährt. Bei blutarmen Personen kann es an Stelle von Antipyrin verwendet werden. Vorzügliche Dienste leistet Menthol nach L. Weiß in spirituöser gesüßter Lösung (2 Prozent) gegen Erbrechen Schwangerer selbst in solchen Fällen, wo Cocaïn versagt. Als Antiseptikum wirkt Menthol vorzüglich bei Diarrhöe, besonders wenn die Gallenabscheidung behindert ist, und bei Influenza, im letzteren Falle in Form von Dämpfen eingeatmet (Menthol mit Wasser gekocht, so daß der Raum, in welchem sich der Kranke befindet, mit den Dämpfen sich erfüllt). Auch gegen Erbrechen bei Kindern, Asthma und Diphtherie soll Menthol sich bewährt haben. (Vergl. Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397. — 14, 1890, S 69. — Berichte von Schimmel & Komp. 1890.)

Bei so bedeutender Verwendung des Menthols ist es erklärlich, daß dasselbe auch mitunter verfälscht wird. So stellt E. v. Gorup-Besanez fest, daß japanisches festes Oel 13,66 Prozent krystallisierte schwefelsaure Magnesia enthielt; dieses Salz krystallisiert dem Menthol ähnlich. Auch A. Oppenheim konstatierte die gleiche Verfälschung im Betrage von 10 bis 20 Prozent (Liebigs Annalen 119, 1861, S. 245. — Journ. f. prakt. Chemie 89, 1863, S. 182). Weiter kommt von England aus billige, mit Paraffin oder Kampher verunreinigte Ware in den Handel (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326). Die Mentholstifte werden mit Thymol verfälscht, welche Verfälschung allerdings nicht in hohem Grade möglich ist, weil schon eine Mischung von 10 Prozent Thymol und 90 Prozent Menthol salbenartig, eine solche aus 20 Prozent Thymol und 80 Prozent Menthol gallertartig ist (Chemiker Zeitung 10, 1886, S. 420). Nach Bernbeck erkennt man eine Thymoleinmischung an der Bildung einer rosenroten Lösung beim Erwärmen von 1 Teil Substanz mit 4 Teilen Schwefelsäure; wird die Lösung mit dem 10fachen Volumen Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschusse von Bleiweiß digeriert, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Farbe an. Leuken empfiehlt dagegen, das Menthol in Eisessig zu lösen, dann Schwefelsäure hinzuzufügen und Salpetersäure einzutropfen: Blaufärbung deutet auf Thymol hin. Nach A. Kremel tritt allerdings bei dieser Reaktion erst Gelb-, dann Grünfärbung auf, falls Thymol vorhanden ist (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 1841. — 9, 1885, S. 69. — 13, 1888, Rep. S. 225).

## 141. Das Grünminzöl

wurde bereits beim Pfefferminzöl mehrfach erwähnt. Es stammt von Mentha viridis L. und wird durch Dampfdestillation des Krautes dieser Pflanze gewonnen. Seine Dichte ist 0,9142. Wurde es aber durch Destillation soviel wie möglich vom Stearopten befreit, so besitzt es D = 0,876 und siedet dann bei 166°. Das stearoptenfreie Oel soll nach R. Kane die Formel $C_{35}H_{50}O$ besitzen (Journal für praktische Chemie 15, 1838, S. 162). Nach anderen Angaben schwankt die Dichte des Oeles zwischen 0,91 und 0,93. Nach J. H. Gladstone besteht es aus einem terpentinölähnlichen Kohlenwasserstoffe neben einem dem Karvol isomeren Körper, der die Dichte 0,9515 besitzt und bei 225° siedet (Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545). Nach H. Trimble ist im Grünminzöl ein Terpen in geringer Menge vorhanden, welches mit dem des Pfefferminzöles identisch ist; ferner ein flüssiges Karvol $C_{10}H_{14}O$ als Hauptbestandteil, welches selbst bei —23° nicht erstarrt, aber durch alkoholisches Schwefelammonium gefällt wird; endlich fast geruchloses Harz, welches teilweise erst während der Destillation entsteht (Seifenfabrikant 5,

1885, S. 580). Früher scheint das Oel im Handel gewesen zu sein; zur Zeit hat es keine Verwendung, ist aber manchen Pfefferminzölsorten beigemischt und geht häufig als Krauseminzöl in den Handel.

### 142. Das Krauseminzöl.

Das Krauseminzöl (Oleum Menthae crispae; Essence de Menthe frisée ou crépue; balm or curled mint oil) wird durch Destillation des Krautes von Mentha crispa L. und Mentha crispata Schrad. mit Wasserdämpfen gewonnen. Das Kraut kann frisch oder trocken, darf aber nicht zu alt sein; bei der Destillation ist auf sehr gute Kühlung zu achten (Mierzinski). Die Ausbeute beträgt für trocknes Kraut 1,5 bis 3 Prozent, im Mittel 2,24 (Maier), nach Schimmel & Komp. 1 Prozent. Das Krauseminzöl ist grüngelb bis blaßgelb, mit der Zeit dunkel- bis rotgelb werdend. Frisches Oel ist dünnflüssig, älteres dickflüssiger. Der Geruch ist der der Pflanze, der Geschmack bitterlich aromatisch, brennend, dann kühlend. Die Dichte wird zu 0,93 bis 0,975 angeführt, nach Schimmel ist sie 0,925 bei 15°. Bei sehr starker Abkühlung scheidet es Stearopten aus. Frisches Oel reagiert neutral, Oel aus altem Kraute schwach sauer. In Alkohol von D = 0,85 löst sich Krauseminzöl in allen Verhältnissen (Maier). Von den verschiedenen Sorten des Handels sind amerikanisches und deutsches Oel (aus Thüringen) ziemlich gleichwertig; das russische Oel ist dagegen wesentlich schlechter. Neuerdings kommt auch korsikanisches Oel in den Handel, welches grünliche Farbe und kräftig aromatischen Geruch besitzt; ferner wurde norwegisches Kraut angeboten. — Ueber die chemische Natur des Krauseminzöls ist nichts Sicheres bekannt, doch scheint es dem Grünminzöle sehr nahe zu stehen, welch letzteres in der Regel als Krauseminzöl verkauft wird. A. Bayer hat aus dem Krauseminz- wie aus dem amerikanischen Spear-mintöl (Frauenminzöl, — dem Krauseminzöl ähnlich) ein Karvol $C_{10}H_{14}O$ erhalten. Derselbe löste das Oel in ¼ Volumen Weingeist, sättigte die Lösung mit Schwefelwasserstoff und gab hierauf eine nicht zu kleine Menge an wässerigem Ammoniak zu. Es krystallisierte die Schwefelwasserstoffverbindung des Karvols $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ aus, und zwar aus deutschem Krauseminzöl vom Siedepunkte 200 bis 205° 30 Prozent, aus solchem mit dem Siedepunkte 215 bis 230° 50 Prozent, aus rohem Krauseminzöl von Schimmel & Komp. 56 Prozent, aus spear-mint oil 35,5 Prozent. Die Verbindung besaß $[\alpha]_D = -5{,}44$ bis $-5{,}55$ und schmolz bei 187°. Von derselben wurden 3 Teile in alkoholische Kalilauge aus 1 Teil Aetzkali + 20 Teile Alkohol eingetragen und 3 bis 4 Stunden damit in Berührung gelassen, worauf 200 Teile Wasser hinzugefügt wurden. Das Karvol schied sich aus (60 bis 70 Prozent Ausbeute); es war flüssig mit D = 0,959 und dem Siedepunkte 224°, sowie $[\alpha]_D = -62{,}46°$ (Chem. Centralbl. (3) 14, 1883, S. 713). — Jod löst sich in Krauseminzöl leicht unter Erwärmung und Bildung von violetten Dämpfen. Salpetersäure wirkt, besonders in der Wärme, kräftig darauf ein und färbt das Oel erst braunrot, worauf Verharzung stattfindet. Schwefelsäure färbt das Oel dunkelbraunrot (Maier). — Das Krauseminzöl wird vielfach verfälscht; so mit Alkohol, Terpentinöl, Sassafrasöl, Eukalyptusöl, namentlich auch mentholfreiem japanischem Pfefferminzöl u. s. w. (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323). Das Terpentinöl wird nach H. Hager in der Regel nicht zum Oele gesetzt; sondern man

übergießt das Kraut in der Destillierblase mit französischem Terpentinöl. Dasselbe läßt sich im Krauseminzöl alsdann durch den Geruch nur schwer, stets aber durch die Guajakprobe nachweisen (Chemik. Ztg. 10, 1886, Rep. S. 7). Die alte preußische Pharmakopöe führte sogar Oleum menthae crispae terebinthinatum auf, welches durch Destillation des Krauseminzkrauts mit Wasser und Terpentinöl erhalten wurde. Das Krauseminzöl wird zum Parfümieren von Seifen, besonders aber zur Bereitung von Mundwässern, Zahnseifen und Zahntinkturen verwendet; auch als Heilmittel kommt es in Benutzung, da es reizend und stärkend auf die Nerven wirkt (Maier, Hirzel).

## 143. Das Poleyöl.

Das ganze blühende Poleykraut (Mentha Pulegium L., Familie der Labiaten) wird der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen und liefert hierbei das ätherische Poleyöl (Oleum Menthae Pulegii; Essence de pouliot; Penny-royal oil). Das Oel ist gelblich, von starkem Geruche nach der Pflanze und der Dichte 0,927 bis 0,939 für rohes und 0,9255 für rektifiziertes Oel. Williams gibt die Dichte zu 0,925 bis 0,939 bei 15,55° und dem Siedepunkt zu 214,44 bis 215,55° an, während ältere Autoren 182 bis 185° als Siedepunkt des Poleyöles nennen. Auch E. Kremers führt $D = 0,927$ und den Siedepunkt zu 183 bis 188° auf, während rektifiziertes spanisches Poleyöl nach Schimmel & Komp. $D = 0,945$ bei 15° besitzt und zwischen 180 bis 230° siedet, wobei mehr als 80 Prozent den Siedepunkt 220 bis 230° besitzt (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547). In Weingeist ist Poleyöl leicht löslich.

Das Poleyöl, welches R. Kane näher untersuchte (Journ. f. prakt. Chemie 15, 1838, S. 160) besaß $D = 0,9271$; bei der Destillation hinterließ es einen geringen Rückstand; das Destillat zeigte $D = 0,9255$ und kochte bei 182,22 bis 187,78°. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_{10}H_{16}O$; also wäre das Oel dem gewöhnlichen Kampher isomer. Nach Kane ist das Oel sehr oft mit Terpentinöl verfälscht, welches durch fraktionierte Destillation abzuscheiden ist. Sollte nicht etwa das Poleyöl als normalen Bestandteil ein Terpen enthalten?

Das Poleyöl absorbiert nach Williams 1,46 bis 4,62 Prozent Aetzkali und 78,58 bis 85,94 Prozent Jod. — Von den Handelssorten des Poleyöles sind das spanische und algerische besonders beliebt; südfranzösisches und amerikanisches Poleyöl sind teurer. Auch in Rußland wird das Oel erzeugt, aber hier aus einer anderen Pflanze gewonnen, nämlich aus Pulegium micranthum. Dieses Kraut wächst nach A. Buttlerow (Chem. Centralbl. 25, 1854, S. 359) häufig in den südrussischen Steppen, besonders um Sarepta und Astrachan, das russische Poleyöl ist dünnflüssig, erstarrt auch bei —17° noch nicht, wird an der Luft dickflüssiger und gelbbräunlich und hält im Geruch die Mitte zwischen Pfeffer- und Krauseminzöl. Es geht zwischen 202 und 227° fast vollständig über; das Destillat besaß $D = 0,932$ bei 17°, absorbierte Chlorwasserstoff sehr leicht unter Braunfärbung und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}O$. Durch oxydierende Agentien wird der Körper $C_{10}H_{16}O$ in Essigsäure, Propionsäure u. s. w. verwandelt. Kalilauge verharzt das Oel. E. Kremers macht genau dieselben Angaben wie Buttlerow (1888). Nach ihm kommt auch das sogleich zu besprechende Hedeomaöl als Poleyöl in den Handel — Die Verwendung des Poleyöles hat abgenommen, weil entmentholisiertes japanisches Pfefferminzöl ihm bedenkliche Konkurrenz macht. Bei innerlichem Gebrauch ruft das Poleyöl schwere Verfettungen, namentlich von Herz und Leber, hervor (Falk).

## 144. Das Hedeomaöl.

Dieses Oel stammt von Hedeoma pulegioides Pers., einer in den Vereinigten Staaten und Kanada wachsenden Labiate. Nach E. Kremers besitzt es $D = 0,94$ und den Siedepunkt 150 bis 280°. Im frischen Zustande ist es hellgelb und von äußerst starkem, eigentümlichem Geruche. Es enthält einen sehr niedrig siedenden Alkohol; ferner zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ von verschiedenem Siedepunkte; endlich Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547. — Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 898). Nach F. W. Franz ist das Oel gelb, leicht getrübt, von scharfem Pfefferminzgeruch und Geschmack, mit Alkohol in allen

Verhältnissen mischbar und von schwach saurer Reaktion. Die Dichte ist 0,931; das Sieden geht zwischen 180 und 206° vor sich. Durch Fraktionierung des Oeles wurden erhalten: 33 Prozent Hedeomol $C_{10}H_{12}O$ vom Siedepunkte 217 bis 218°; bis zu 12 Prozent eines Körpers $C_{10}H_{17}O$, welcher bei 220 bis 225° siedet; 0,7 Prozent eines Körpers $C_8H_{12}O$ mit dem Siedepunkt 165 bis 170°; endlich 0,5 Prozent freie Ameisensäure und Spuren von Essigsäure. Woraus die fehlenden 53,8 Prozent des Oeles bestehen, ist nicht gesagt (Chem. Centralbl. [3] 19, 1888, S. 1273. — Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 134). Wie man sieht, stimmen die Angaben über das Hedeomaöl nicht überein, sind auch teilweise unwahrscheinlich. — Verwendung findet das Oel außer als Poleyöl auch als Karminativum und Emmenagogum, sowie als Abortivum, namentlich in Nordamerika (Husemann), wo übrigens die Hedeomapflanze (statt des Poleys) penny-royal heißt.

## 145. Das Melissenöl.

Das Melissenkraut von Melissa officinalis L. ist offizinell und besitzt einen charakteristischen Citronengeruch. Aus dem blühenden Kraute erhält man durch Destillation mit Wasser das Melissenöl (Essence de Mélisse, de baume; Balm oil). Die Ausbeute beträgt 0,026 Prozent für frisches und 0,163 Prozent für trocknes Kraut (Maier). Das Oel ist dünnflüssig, fast wasserhell bis schwach gelblich und riecht angenehm citronenartig wie die Pflanze, während der Geschmack aromatisch, jedoch nicht scharf ist. Die Dichte des Oeles wird zu 0,854 bis 0,975 angegeben. Das Oel reagiert schwach sauer und löst sich leicht in Alkohol, sowie in 5 bis 6 Teilen Spiritus mit $D = 0{,}856$. In der Kälte scheidet es ein Stearopten ab; sonst ist über seine chemische Zusammensetzung nichts bekannt Jod löst sich in dem Oel unter Erhitzung und Entwickelung von gelbroten und grauen Dämpfen, wobei ein weicher, zäher Rückstand entsteht. Salpetersäure erzeugt einen schwarzen Niederschlag und verwandelt das Oel schließlich in ein dunkelbraunes Harz. Schwefelsäure färbt das Oel schmutzigbraun (Maier). Das Oel wird nicht selten durch Citronenöl verfälscht; noch häufiger destilliert man ein indifferentes oder ähnlich riechendes Oel über Melissenkraut und bringt das Produkt als Melissenöl in den Handel (Mierzinski).

Das Oel aus trocknen Pflanzen soll dunkler gefärbt und von minder feinem Geruch sein, als das aus frischen Pflanzen. Ferner soll der Ertrag größer werden, wenn man abgeblühtes Kraut zur Destillation bringt. Der Geruch soll am besten kurz vor dem Blühen (Juni) sein. Angepflanzt wird die Melisse hauptsächlich in England. Benutzt wird Melissenöl in der Parfümerie und selten in der Medizin. Bekannt ist die Verwendung des Oeles zum Silberwasser (Aqua di argento), während man den alkoholischen Auszug der Melissenblätter bei Bereitung des Karmelitergeistes (Eau de Carmes) verwendet (Piesse).

## 146. Das Lavendelöl.

Oleum Lavandulae. Essence de Lavande. Lavender oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Lavendelpflanze (Lavandula officinalis Chx. = Lavandula vera DC., Familie der Labiaten) gedeiht besonders in England und Südeuropa, bei uns nur in Gärten. Die sogenannten Lavendelblüten sind offizinell und bestehen aus den blühenden Zweigenden der Pflanze. Sie werden kurz vor dem Aufblühen gesammelt und getrocknet in Bündel zusammengebunden. Ihr Geruch ist eigentümlich kräftig aromatisch und ihr Geschmack kampherartig. Das ätherische Oel befindet sich in eignen, zwischen der Haarbekleidung eingestreuten Drüsenzellen; es sind also die Brakteen und Kelche, aber nicht die Blumen, der Hauptsitz des Aroms (Seubert). Die Lavandula vera stammt aus Persien, von den kanarischen Inseln, aus der Berberei u. s. w. und wurde von Südeuropa nach England verpflanzt, wo sie besonders gut gedeiht, einesteils des günstigen Bodens, anderenteils der vortrefflichen Pflege wegen, die sie findet.

In England sind es besonders Mitcham (Surrey) und Hitchin (Hertfordshire), wo die Anpflanzungen in großem Maßstabe gemacht worden sind.

Die Lavendelplantagen müssen in möglichst sonniger und trockener Lage angelegt werden. Man pflanzt pro 1 ha ungefähr 8860 Pflanzen, etwa 90 cm voneinander und 1,20 m Abstand der Zeilen. Der Ertrag beläuft sich auf 17 bis 20 l Oel für 1 ha, wechselt aber mit den Jahren und dem Alter der Pflanzen: der günstigste Ertrag liegt im vierten Jahre der Pflanze. Nach dem vierten Jahre beseitigt man die alten Pflanzen und verwandelt die Plantage in ein Kartoffelfeld; doch kann man bei Mitcham sogar 6 Jahre hintereinander Lavendel pflanzen, wenn man nur die alten Sträucher stets durch junge ersetzt. Frost verträgt die Pflanze nicht. Im Oktober steckt man eine große Anzahl von Ablegern der alten Pflanzen in Beete, die zu diesem Zwecke eingerichtet sind, und stutzt ein Jahr lang die sich entwickelnden Pflänzchen gut zu; dann kommen sie bei günstigem Wetter in die eigentliche Plantage. Hier schneidet man zuerst noch alle Blütentriebe ab, um die Pflanze zu kräftigen; hierdurch, wie durch passende Düngung erzielt man einen dichteren Blätterwuchs. Die Blütezeit fällt in den August. Ende August oder Anfang September wird die Lavendel gemäht, worauf man die Pflanzen zu je 50 kg auf Matten ausbreitet und in die Fabrik bringt. In einer Fabrik zu Mitcham sind zwei Retorten aufgestellt, von denen die eine 1000 kg Lavendel und 500 kg Wasser, die andere nur den vierten Teil davon faßt. Jede Retorte wird innerhalb 24 Stunden dreimal beschickt: eine Stunde zur Beschickung, eine Stunde fürs Anheizen, 6 Stunden zur Destillation und eine Stunde zur Entleerung und Reinigung der Retorte. 1000 kg Lavendel liefern (im Mittel aus 7 Jahren) 8 kg Lavendelöl, davon 6 kg erste und 2 kg zweite Qualität. — Will man allerfeinstes Oel haben, so muß man auch die Mitverarbeitung der Stengel vermeiden und nur die Blüten zur Destillation bringen, daher man neuerdings die Blüten von den Stielen abstreifen läßt. Das so bereitete Oel ist ungleich besser, als das aus dem ganzen Kraute erhaltene (Hirzel, Piesse).

Nach Mierzinski wird die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen; das feinste Oel geht zuerst über (in den ersten drei Stunden), worauf man die Vorlage wechselt und zweite Qualität auffängt. — Nach Sawer soll man die bis zu einem gewissen Grade entwickelten Blüten bei trocknem Wetter sammeln, sorgfältig von den Stengeln trennen, schwach anfeuchten und hierauf sogleich destillieren. Feuchte Blüten gehen beim Liegen sehr schnell in eine Gärung über, welche der Feinheit des Geruches beträchtlich schadet. Das feinere Oel ist sehr flüchtig und geht daher alsbald über. Das Wasser der Destillation darf nicht in die Retorte zurückgegeben werden, da hierdurch die Feinheit des Geruches vom abdestillierten Oele leidet (Seifenfabrikant 10, 1890, S. 144).

Nächst dem englischen ist das französische Lavendelöl von hoher Bedeutung für den Handel. Bei Grasse wachsen Lavandula vera und L. spica wild; bis 1884 wurden durchschnittlich im Jahre 80000 bis 100000 kg Oel aus der echten Lavendel in der Umgebung von Grasse gewonnen (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 1294). Es ist daher angezeigt, auch über das Vorkommen der Lavendel und die Gewinnung des Lavendelöls in Südfrankreich ausführlicher zu berichten.

Auf dem Gebirgsstock von Ventoux (Arondissement Charpenter, Vaucluse) werden die echte und die Spiklavendel im großen Maßstabe gezogen. Die echte Lavendel fängt auf der Südseite an der Grenze der Grüneiche in 700 m an und verschwindet an der Grenze der Buche bei 1150 m. Die Flächen, welche die Lavendel bedeckt, (garigue oder Lavendelland genannt), sind sehr bedeutend. Auf der Nordseite von Ventoux fängt die Lavendel bei etwa 450 m an und ist schon bei 900 m nicht mehr zu finden. Die Ernte findet in den Monaten Juli und August statt; mit einer Sichel werden die Pflanzen oberhalb des beblätterten Teils abgeschnitten und in dünne Bündel gebunden zu Thale gebracht. Man sammelt jährlich etwa 1700000 kg Lavendelblüten ein, wovon 1200000 kg zur Destillation bestimmt sind und 6000 kg Oel im Mindestwerte von 54000 Mark geben, während 550000 kg zur Extraktion bestimmt sind. Letztere breitet man auf die Erde aus und läßt sie trocknen, worauf man sie absiebt. Es ergeben sich so 150000 kg ausgelesene Blüten im Werte von

18000 Mark, woraus man mit Anrechnung des Preises für die dargestellte Essenz einen Ertrag von 75000 Mark erzielt. Der Wert des Lavendelöles ist abhängig von der Güte der verwendeten Pflanzen; Stengel, Blätter und Deckblätter der Pflanze sind ölarm, daher das Oel fast nur den Blüten entstammt; 200 kg frische Lavendel liefern etwa 1 kg Oel. — Was die Einrichtungen zur Gewinnung des Lavendelöles anlangt, so ist zunächst der kleinen Musterfabrik von Marie in der Ebene von Sault (in dem La Faurière genannten Teile) zu gedenken. Vier Cylinder von innen verzinntem Kupferblech nehmen je 150 kg Blüten auf, werden dann mit Deckel versehen und mittels Vorstecker und Kautschukring gedichtet. Der Deckel besitzt einen Rohraufsatz, durch welchen die Dämpfe entweichen. Die Heizung geschieht durch Wasserdampf; Schlangenkühler und Florentiner Flasche sind wie gewöhnlich konstruiert. Eine Chiffart'sche Pumpe bringt das aus den Kühlern abfließende heiße Wasser in den Dampfkessel. Jede Destillation dauert 1¼ Stunde und wird innerhalb 24 Stunden 14mal wiederholt, so daß 8400 kg Pflanzen erschöpft werden. Nur zwei Monate des Jahres wird destilliert, während dieser Zeit aber aus 504000 kg Lavendel 1500 kg Oel gewonnen. Zur Erzeugung des nötigen Dampfes genügen für 24 Stunden 150 kg Holz im Werte von 1,13 Mark. Drei Personen sind zum Betriebe der Fabrik nötig; außerdem besitzt Marie noch 32 Destillationsstellen über offenem Feuer im Gebirge, wobei man sich einfacher kupferner Blasen bedient. — Bei Malvard Sohn in Villes sind die Destillationsapparate etwas anders eingerichtet; sie besitzen nämlich Eiform und werden von der Vorderseite aus beschickt und entleert. Der Destillator faßt 100 kg Lavendel; zwei solche Blasen sind vorhanden. Das Verfahren wird innerhalb 24 Stunden 14mal wiederholt, so daß 2800 kg Lavendel täglich zur Destillation kommen und der Ertrag an Oel während der zweimonatlichen Campagne auf 700 kg zu rechnen ist. Außerdem trocknet die Firma auch noch Lavendel, wobei ⅔ vom Gewicht der Pflanzen verloren geht. — Belon in Bedoin hat ein Verfahren ersonnen, welches zwischen Dampfdestillation und Destillation über offenem Feuer mitteninne steht. Der Apparat besteht aus 2 Cylindern von je 3 m Höhe und 1,5 m Durchmesser. Auf den Boden des Cylinders kommt Wasser. Etwas oberhalb des Bodens ruht auf Metallzapfen eine durchlöcherte Scheibe, welche mittels Rollenzug aufwärts bewegt werden kann. Auf diese Scheibe kommen 75 kg Lavendel, darüber eine zweite gelochte Scheibe, welche man niederdrückt, dann abermals Pflanzen und so fort, bis der Cylinder gefüllt ist. Dann wird derselbe verschlossen und das Wasser durch direktes Feuer ins Kochen gebracht. Die Dämpfe steigen auf, reißen das Oel mit sich und gelangen in ein an der Seite des Cylinders angebrachtes gut gekühltes Schlangensystem. Jeder Cylinder faßt 250 kg Lavendel und wird täglich 5mal frisch gefüllt, was einen täglichen Oelertrag aus zwei Cylindern von 12 kg und einem zweimonatlichen Ausbringen von 700 kg entspricht. — Außerdem wird noch viel an Ort und Stelle der Ernte mit tragbaren Apparaten für direkte Feuerung gearbeitet. — Den besten Ertrag liefern noch junge in Blüte befindliche Pflanzen; doch werden auch wie Heu getrocknete zur Destillation gebracht. 300 kg trockne Lavendel geben 1 kg Oel und kosten 11,25 bis 18 Mark. — Die Destillationsrückstände werden als Streu für Ställe und als Dünger benutzt. — (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 5, 17. — 9, 1889, S. 562). — Nach der gewöhnlichen Ansicht ist französisches Lavendelöl minder gut, als englisches, was aber von Schimmel & Komp. bestritten wird, die der Ansicht sind, daß ein geschickter Parfümeur des enorm teuren Mitchamöls entraten kann (Bericht April 1890, S. 26). Zur Beleuchtung der Preise diene, daß Ende 1889 das Kilogramm Mitchamöl 90 Mark, das Kilogramm französisches Oel (Essence de Lavande Montblanc) nur 20 Mark kostete. Nach Sozio und Andrioli in Grasse ergeben die Lavendelpflanzen im Departement Alpes maritimes die feinsten Oele, während das sogenannte Lavande forte der Departements Hautes Alpes, Basses Alpes, Drôme und Vaucluse minder gut sein soll (1888). Auch das sogenannte Alpenlavendelöl soll nach Piesse eine gute Qualität sein.

Der Ertrag an Lavendelöl ergibt sich aus den schon gemachten Angaben zu 0,8 Prozent für Mitchamöl und 0,5 Prozent für französisches Oel, beide Male aus frischer Pflanze, dagegen nur 0,33 Prozent für trockne französische Lavendel. Dagegen will J. Bell aus Blüten deutscher Pflanzen circa 2 Prozent, von Hees 1,3 Prozent erhalten haben; Raybaud führt den Ertrag aus abgeblühten frischen französischen Pflanzen zu 1,3 und

aus trocknen zu 4 Prozent, aus blühenden Pflanzen etwa halb so hoch an. Carthäuser gibt die Ausbeute aus trockner französischer Lavendel zu 2 und aus trocknen italienischen Pflanzen zu 5 Prozent an. Schimmel & Komp. erhielten aus deutschen Lavendelölblüten 2,9 Prozent Oel.

Physikalische Eigenschaften. Das frische Lavendelöl ist gelblich, wird aber durchs Lagern dunkler. Bei Rektifikation mit Wasser erhält man es farblos. Es ist dünnflüssig, wird aber an der Luft dickflüssiger. Es besitzt einen starken Lavendelgeruch und einen brennend gewürzhaften, bitterlichen Geschmack. Der Geruch des Oels nimmt durch einjähriges Lagern bedeutend an Feinheit zu, daher man Lavendelöl stets erst nach Jahresfrist verwenden sollte (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326). Das Oel, besonders das rektifizierte, rötet Lackmus; es soll in der Kälte mitunter Stearopten absetzen. Die Dichte wird zu 0,870 bis 0,936 für rohes und zu 0,872 bis 0,875 für rektifiziertes Oel aufgeführt. Die österreichische Pharmakopöe verlangt D = 0,885 bis 0,895; die deutsche amtliche Verordnung betreffs Denaturierung von Spiritus unter Mitverwendung von Lavendelöl D = 0,875 bis 0,9 bei 15° (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1284). Schimmel & Komp. konstatierten D = 0,895 bei 15° und weiter für aus französischem Lavendel in Leipzig destilliertes Oel 0,891, für französische Oele 0,891 bis 0,897, als Grenzwerte 0,885 bis 0,897 bei 15° (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1380, Berichte 1890). H. Eckenroth fand D = 0,885 bis 0,895 (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 955) und Williams (1889) führt D bei 15,55° für Mitchamöl = 0,883 bis 0,887 und für Hitchinöl = 0,878, für französisches 0,881 bis 0,893 an. Jedenfalls besitzt englisches Oel eine niedrigere Dichte als französisches, wie es sich auch durch starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet. Der Siedepunkt wird für französisches Oel zu 186 bis 192 angeführt; für englisches Oel zu 190 bis 192° (Williams). Man wird also nicht irre gehen, wenn man als Dichte des französischen Oels 0,89 bis 0,897 und als solche des englischen 0,88 bis 0,887, sowie als Siedepunkt für beide Oele 190 bis 192° annimmt.

Das Lavendelöl ist linksdrehend (—4° 15′ bis —9° 20′ bei 100 mm) und läßt sich mit Alkohol von D = 0,83 in allen Verhältnissen mischen, während solches mit D = 0,888 nur 4/10 seines Gewichtes davon auflöst. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen löst es sich leicht auf. Nach H. Eckenroth muß sich reines Lavendelöl mit 90prozentigem Alkohol in jedem Verhältnisse mischen, wogegen 10 ccm Lavendelöl mit 10 ccm Alkohol von D = 0,895 eine trübe, mit 30 ccm dieses Weingeists aber wieder eine klare Mischung geben. Nach den amtlichen Vorschriften für Prüfung des in Deutschland als Spirituszusatz gestatteten Lavendelöls sollen sich 10 ccm Oel bei 20° C. in 70 ccm Spiritus von 73,5 Gewichtsprozenten klar auflösen. Nach Schimmel & Komp. löst sich 1 Teil Lavendelöl in 8 Teilen Alkohol von D = 0,864 (80 Volumprozenten) auf; Unlöslichkeit in 3 Teilen Alkohol von 70 Prozent deutet nur auf Gehalt hochsiedender Anteile, nicht auf Verfälschung hin.

Weiter wird bei Prüfung des Lavendelöls häufig festgestellt, wie es sich bei der fraktionierten Destillation verhält. Nach Eckenroth sollen unter normalem Barometerstand bis 210° mindestens 90 Volumprozent des Oels übergehen; die amtlichen Vorschriften verlangen, daß bis 160° nicht mehr als 5 und bis 230° nicht weniger als 90 Prozent abdestillieren. Schimmel & Komp. fanden daß bis 160° nichts, von 185 bis 190° 6,5 Volumprozent,

von 190 bis 250° 78,5 Volumprozent, also insgesamt bis 250° 85 Volumprozent abdestillierten.

Endlich sei erwähnt, was J. C. Sawer betreffs der Aufbewahrung von Lavendelöl mitgeteilt hat. Das Oel muß sorgfältig vom Wasser befreit werden, da dieses den Geruch schädigt. Auch muß man vermeiden, neuem wasserhaltigem Oele behufs Konservierung Sprit zuzusetzen, da bei längerem Stehen infolge einer Esterbildung das Oel alsdann einen unangenehmen Geruch annimmt (Schimmels Bericht April 1890, S. 27). Ueberhaupt ist Lavendelöl vor Licht und Luft sehr gut zu schützen, da es sonst leicht sich verändert, wegen Sauerstoffaufnahme sich oxydiert und einen terpentinartigen Geruch annimmt.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Angaben über die Zusammensetzung des Lavendelöls liegen nur spärlich vor. Die älteren Angaben von Saussure, Dumas, Kane u. s. w. scheinen sich auf das Spiklavendelöl zu beziehen, welches ja allerdings mit dem echten Lavendelöl ähnlich zusammengesetzt zu sein scheint. Dem gegenüber steht die Behauptung von A. Lallemand (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 198), wonach das Lavendelöl zwar wie Spiklavendelöl viel Kampher $C_{10}H_{16}O$, außerdem aber ein Terpen enthält, dessen Molekulargröße unbekannt ist, das aber jenem zu gleichen scheint, welches man bei Behandlung aller Terpene $C_{10}H_{16}$ mit Schwefelsäure erhält. Es siedet bei 200 bis 260°, bildet ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}$,2HCl und ist linksdrehend. Ferner enthält Lavendelöl schon im frisch bereiteten Zustande Essigsäure (zum Teil frei, zum Teil gebunden) und wahrscheinlich Valeriansäure. Nach G. Bruylants (Chem. Centralbl. [3] 10, 1879, S. 616) besteht Lavendelöl aus 25 Prozent Terpen; ferner 65 Prozent eines Gemisches aus 4/5 Borneol $C_{10}H_{18}O$ und 1/5 Kampher $C_{10}H_{16}O$; endlich aus 10 Prozent Harz. — Während Proust die Angabe macht, daß sich 25 Prozent Lavendelkampher ausscheiden, wenn man das Oel in unvollkommen geschlossenen Gefäßen stehen läßt, gelang es der Firma Schimmel & Komp. nicht, solchen Kampher aus Lavendelöl zu erhalten (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 419); dagegen vermuten sie in der höchst siedenden Fraktion Sesqui- und Polyterpene.

Es steht sonach weiter nichts fest, als das Lavendelöl etwa 65 Prozent Kampher von nicht sicher bekannter Zusammensetzung, 25 Prozent eines bei 200 bis 210° siedenden Terpens und 10 Prozent Harz enthält.

Bemerkt sei, daß nach Shenstone englisches Lavendelöl kaum 1 Prozent Terpen enthält und durch sehr starkes Abkühlen noch nicht zur Abscheidung krystallisierbarer Stoffe gebracht werden kann; auch soll das Terpen aus englischem Oele nicht nach Lavendel riechen (Riechstoffe).

Von chemischen Reaktionen des Lavendelöls sollen die folgenden Erwähnung finden. Jod wird unter heftiger Fulmination aufgenommen, wobei sich gelbe Dämpfe bilden und das Oel in eine dunkelbraune harzähnliche Masse verwandelt wird. Nach Williams nimmt Mitchamöl 230 bis 248,6 Prozent; Hitchinöl 233 Prozent und französisches Oel 199 bis 237 Prozent Jod auf. Ziemlich hoch ist auch das Absorptionsvermögen für Aetzkali, was auf größere Mengen freier Säure hindeutet, nämlich für Hitchinöl 0,52 Prozent, aber für Mitchamöl 3 bis 3,7 Prozent und für französisches Oel 4,8 bis 4,9, ja in einem Falle sogar 9,2 Prozent. Salpetersäure verharzt das Oel unter Bildung von Oxalsäure; Schwefelsäure färbt es dunkelpomeranzengelb. Das Oel absorbiert große Mengen von Salzsäure und Ammoniak.

Verfälschungen, Verwendung. Das Lavendelöl wird vorzugsweise mit Spiklavendelöl, Alkohol und Terpentinöl verfälscht. Besonders das Spiköl ist nicht leicht nachzuweisen; Terpentinöl erniedrigt den Siedepunkt. — Lavendelöl gehört zu den stark toxisch wirkenden Oelen; innerlich braucht man es gegen Migräne und nervöse Aufregung, äußerlich in spirituöser

Lösung zu Waschungen bei Rheumatismus, Lähmungen u. s. w. Für die Parfümerie ist das Lavendelöl von großer Bedeutung, da es sowohl rein, wie in Vermischung mit anderen Oelen in großer Ausdehnung angewendet wird. Die minder feinen Sorten werden hauptsächlich zum Parfümieren von Seifen benutzt, die feineren zur Herstellung des Lavendelwassers. Letzteres ist eigentlich eine Essenz, d. h. eine spirituöse Lösung, welche man entweder durch Lösen des ätherischen Oels in Alkohol oder durch Destillation dieser Lösung erzielt; in letzterem Falle bekommt man das feinere Präparat. — Neuerdings ist Lavendelöl auch zum Parfümieren von denaturiertem Spiritus in Vorschlag und Anwendung gebracht worden (Beschluß des deutschen Bundesrats vom 1. Juni 1888), und zwar darf auf 1 l Spiritus 40 g Lavendelöl zugesetzt werden. Doch ist kaum ein Verdecken des Geruchs der Pyridinbasen hierdurch zu erzielen.

### 147. Das Spiklavendelöl.

Oleum Spicae. Essence d'Aspic. Spikenard oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Spiklavendel (Lavandula Spica D.C.) wächst überall da, wo die echte Lavendel vorkommt, und dient ebenfalls zur Gewinnung eines ätherischen Oels. Die Spiklavendel besitzt starken, aber weniger angenehmen Geruch der Blüten, als L. vera und wird hauptsächlich auf dem Massiv von Ventoux, bei Grasse u. s. w., kurz in Südfrankreich behufs der Oelgewinnung gesammelt. Sie gedeiht dort auf der Südseite von 700 m an, auf der Nordseite des Gebirges schon am Fuße der Berge. Die Gewinnung des Oels geschieht genau, wie die des Lavendelöls, nur brauchen die Blumen nicht so sorgfältig von Steugeln und Blättern getrennt zu werden, da das Oel doch nicht dem echten Lavendelöl gleichkommt. Der Ertrag wird für frische Spiklavendel zu 0,45 bis 0,63 Prozent angeführt (Seifenfabrikant 7, 1887, S. 5, 17. — 9, 1889, S. 562), während Raybaud für Spiklavendel von Grasse ungefähr 1 Prozent angibt. Die Destillation des Oels geschieht im September.

Physikalische Eigenschaften. Das Spiklavendelöl ist dünnflüssig, an der Luft mit der Zeit sich verdickend, frisch fast farblos, später bräunlich, von durchdringend gewürzhaftem Geruche, der etwas Quendelartiges an sich hat, und neutraler Reaktion. Seine Dichte liegt nach Brande bei 0,9206 und nach Kane bei 0,9172 im unrektifizierten, bei 0,8865 im rektifizierten Zustande; nach Boiry und Bouchardat bei 0,92; nach Williams bei 0,873 bis 0,904 (15,55° C.). Als Grenzwerte kann man 0,87 und 0,96 annehmen. Der Siedepunkt liegt bei 186, nach Williams bei 165,6 bis 171°. Das Oel wird sowohl als ganz schwach linksdrehend, wie als ganz schwach rechtsdrehend aufgeführt. In Alkohol ist es leicht löslich; beim Erkalten scheidet es nach Kane große Massen von Stearopten ab.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das von R. Kane untersuchte Spiklavendelöl besaß D = 0,9172 und nach wiederholter Rektifikation D = 0,8745 bis 0,8865; es kochte bei 185 bis 187,78° C. Der bei 198,89° verbleibende Destillationsrückstand wurde beim Erkalten fest. Die niedrigst siedende Fraktion (185°) war wahrscheinlich frei von Stearopten, besaß die Zusammensetzung 75,77 Prozent C; 11,73 Prozent H und 12,5 Prozent O und hätte also die Formel $C_8H_{15}O$, während Kane $C_{15}H_{28}O_2 = 3C_5H_8 + 2H_2O$ herausrechnet (Journ. f. prakt. Chemie 15, 1838, S. 163). — Nach Proust, auch

nach Dumas ist das Stearopten des Spiklavendelöls von der Zusammensetzung des Kamphers $C_{10}H_{16}O$. Man kann es als Rückstand der fraktionierten Destillation, auch durch Abkühlung des Oels erhalten und durch Auspressen und Sublimation reinigen (Maier). Nach A. Lallemand ist Spiklavendelöl ähnlich wie Rosmarinöl zusammengesetzt. Es enthält einen Kohlenwasserstoff, welcher bei 175° siedet, rechtsdrehend ist und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet, aus welcher durch Behandeln mit Salpetersäure geringe Mengen von rechtsdrehendem festen „künstlichem Kampher" sich abscheiden lassen. Der bei 200 bis 210° überdestillierende Anteil enthält viel Kampher, welcher dem gewöhnlichen Kampher gleicht (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 197). — G. Bruylants hat im Spiklavendelöl 35 bis 70 Prozent Terpen $C_{10}H_{16}$, ein Gemisch aus Borneol und Kampher zu 55 bis 20 Prozent und endlich 10 Prozent Harz gefunden (Chem. Centralbl. [3] 10, 1879, S. 616). — R. Voyry und G. Bouchardat erhielten zwischen 150 und 160° sehr wenig von einem rechtsdrehenden Terpene $C_{10}H_{16}$, welches ein bei 129° schmelzendes, schwach linksdrehendes Chlorhydrat lieferte, also wohl als Rechtspinen anzusehen ist. Zwischen 176 und 180° destillierte eine größere Menge über. Das Destillat war rechtsdrehend und besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$; bei —25° krystallisierte ein Körper aus, der sich als Eukalyptol erwies. Die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ wird von den genannten Gelehrten Spikol genannt, besitzt aber alle Eigenschaften des Cineols, womit bekanntlich auch Eukalyptol identisch ist, so daß die Einführung eines neuen Namens überflüssig erscheint (Comptes rendus 106, 1888, p. 551). Das Cineol ist inaktiv, daher das Spiklavendelöl trotz des Gehalts an Rechtspinen nur ganz geringe Rechtsdrehung zeigt. —

Vollständige Klarheit über die Zusammensetzung des Spiklavendelöls ist sonach noch nicht gewonnen; doch steht fest, daß das Oel wechselnde Mengen (35 bis 70 Prozent) Terpen, vermutlich Rechtspinen, ferner Cineol, vielleicht gemischt mit einem Kampher $C_{10}H_{16}O$ (vom Gemisch 55 bis 20 Prozent), endlich ein Harz (10 Prozent) enthält.

Gegen Jod verhält sich Spiklavendelöl fast ganz wie Lavendelöl; nur geht die Reaktion mit geringerer Heftigkeit vor sich. Williams fand, daß das Oel 207 bis 288 Prozent Jod absorbiert. Von Aetzkali nimmt es 0,74 bis 1,99 Prozent auf. Salpetersäure färbt das Oel nur schwach gelblich, verharzt es aber beim Erwärmen. Schwefelsäure färbt es gelbbraun, in der Hitze dunkler.

Verfälschungen, Verwendung. Das Spiklavendelöl wird mit Terpentinöl, auch mit Spiritus und fetten Oelen verfälscht; noch häufiger dient es selbst zum Verfälschen anderer Oele, besonders des echten Lavendelöls. Es sollen statt des Spiklavendelöls sogar Gemische anderer Oele in den Handel kommen. Die Verwendung des Spiköls ist im übrigen dieselbe, wie die des Lavendelöls; nur muß das Spiköl stets als minderwertiges Oel betrachtet werden.

## 148. Das Rosmarinöl.

Oleum Rorismarini sive Anthos. Essence de Romarin. Rosemary oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Rosmarin (Rosmarinus officinalis L.) stammt aus Südeuropa und besitzt kampherartig aromatisch riechende, sowie gewürzhaft bitterlich schmeckende Blätter. Rosmarin ist immergrün und bildet bis 2 m hohe, oft mehrere Zentimeter dicke Stämme so daß er alle anderen europäischen Labiaten überragt. Bei uns wird er mitunter in Töpfen gezogen; bei Grasse werden durchschnittlich im Jahre 20000 bis 25000 kg Rosmarin zur Destillation gebracht. Auch in anderen Mittel-

meerländern wächst der Rosmarinstrauch (Italien, Dalmatien) und scheint immer die Nähe des Meeres zu bevorzugen. An der Riviera bilden Rosmarin und Thymian häufig Gebüsche. Auch auf den Balearen, in den Pyrenäen, weniger in Griechenland, wächst der Strauch und neuerdings kommt von Domingo aus Rosmarinöl in den Handel (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547). Das beste Rosmarinöl kommt aus Südfrankreich; das sogen. italienische Oel wird wohl ausschließlich auf den dalmatinischen Inseln erzeugt und bildet die minder gute Handelssorte.

Der Rosmarinstrauch ist besonders auf der dalmatinischen Insel Lesina verbreitet, wo er fast den ganzen kalkigen und steinigen Boden bedeckt. Ferner sind die Inseln Lissa und Maslinika, dann die Umgebung von Spalato und Ragusa, das kroatische Küstenland, die Umgebung von Triest und Fiume, einige Inseln des Quarnero, die Westküste Italiens, Sizilien, Korsika, einzelne Stellen Südfrankreichs, Spanien, Griechenland, Aegypten und Algier zu nennen. Ueber Vorkommen des Rosmarins und Gewinnung des Rosmarinöls auf Lesina macht C. O. Cech die folgenden Mitteilungen. Der St auch wird hier 30 bis 62 cm hoch, ja bei besonderer Pflege 1,25 m hoch und 2 bis 3 cm im Stamm stark. Die Blättchen sind schmal, länglich, nach der unteren Blattseite einigermaßen zusammengewölbt, oben dunkelgrün, unten weiß. Auf der Unterseite befinden sich die mit dem ätherischen Oele gefüllten Drüsen. Aller drei Jahre werden im Mai die zweijährigen Triebe des Strauchs beschnitten, die Zweige acht Tage lang in der Sonne getrocknet und dann entblättert. Da der Strauch von Februar bis April blüht, so wartet man also die Zeit ab, wo er gerade abgeblüht hat. Die Destillierblase besteht aus Kupfer und wird an der Küste über direktem Feuer aufgestellt. Die Blätter werden hinreichend mit Wasser (Seewasser?) durchfeuchtet, dann in die Blase gegeben und mit Wasser destilliert. Die entweichenden Dämpfe gehen durch Kühlschlangen; das Destillat wird in Flaschen aufgefangen. Das vom Wasser getrennte Oel kommt in Blechgefäße und wird über Triest in den Handel gebracht (jährlich 17000 bis 20000 kg; 1 kg = 2 Gulden im Durchschnitt). Da die Destillierapparate sehr schlecht schließen, ist die ganze Luft in der Umgebung mit dem Geruche des Rosmarinöls erfüllt (Dingl. polyt. Journ. 229, 1878, S. 466).

Den gewöhnlichen Angaben zufolge werden die blühenden Rosmarinzweige zur Destillation gebracht; namentlich scheinen in Südfrankreich nur die blühenden Spitzen der Pflanze benutzt zu werden, was vielleicht neben besserer Destillation die bessere Beschaffenheit des südfranzösischen Oels bedingt. Die Ausbeute beträgt 1,2 bis 2 Prozent. Wie es scheint, nimmt der Oelgehalt der Pflanze im nördlichen Klima ab. Bruylants führt 0,14 bis 0,16 Prozent für Pariser und 0,3 Prozent für südfranzösischen Rosmarin als Ausbeute an.

Physikalische Eigenschaften. Das Rosmarinöl ist im frischen Zustande farblos und dünnflüssig, wird aber beim Lagern dunkler und dickflüssiger. Es besitzt einen durchdringenden Rosmaringeruch, der erst bei seiner Verteilung angenehm wird, und einen gewürzhaft brennenden, kampherartigen Geschmack. Das spezifische Gewicht des käuflichen Oels schwankt zwischen 0,88 und 0,915, das des rektifizierten zwischen 0,885 und 0,887. Nach Williams (1889) ist die Dichte des Oels = 0,894 bis 0,912 bei 15,55°; Schimmel & Komp. haben (Bericht April 1890, S. 39) die folgenden Werte gefunden: Französisches Oel D = 0,881 bis 0,883; spanisches Oel D = 0,892; italienisches oder dalmatinisches Oel D = 0,901 bis 0,907 (7 Proben). Den Siedepunkt gibt Bruylants für ein Oel mit D = 0,885 bei 12° zu 150 bis 260°, Williams für ein Oel mit D = 0,894 bei 15,55° zu 168,34° und mit D = 0,912 zu 167,22° an. Bei der Destillation des Oels gehen nach H. Eckenroth bis 175° 90 Vo-

lumprozent über, während die amtlichen Vorschriften für Prüfung des als Spirituszusatz verwendeten Rosmarinöls fordern, daß bis 160° höchstens 5 und bis 200° mindestens 90 Volumprozent abdestillieren sollen (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 955, 1284). Schimmel & Komp. fanden für französisches Oel bis 170° 39 bis 46 Prozent und für italienisches Oel bis 170° 4,5 bis 13 Prozent Destillat. — 10 ccm Rosmarinöl mit 15 ccm Alkohol von 90 Prozent vermischt, sollen nach Eckenroth eine klare Lösung geben; bei 20° sollen sich 10 ccm Rosmarinöl in 120 ccm Weingeist von 73,5 Gewichtsprozent Gehalt klar auflösen (amtl. Vorschrift). Nach Bruylants mischt sich das Oel mit 85prozentigem Alkohol in allen Verhältnissen. — Das Rosmarinöl reagiert neutral im frischen, sauer im alten Zustande. Es dreht den polarisierten Lichtstrahl links.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Rosmarinöl wurde zuerst von R. Kane chemisch untersucht (Journ. f. prakt. Chemie 15, 1838, S. 156). Derselbe unterwarf ein Oel mit $D = 0{,}897$ der fraktionierten Destillation, wobei ein brauner dicker Rückstand erhalten wurde. Das rektifizierte Destillat zeigte $D = 0{,}8854$ bis $0{,}8875$ und kochte bei 166° nahezu konstant. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $9(C_5H_8) + 2H_2O$ oder $9C_{10}H_{16} + 4H_2O$, also die eines Terpenhydrats. Durch Waschen mit Schwefelsäure wurde das Oel schwarz; beim Neutralisieren mit Kalk ergab sich ein lösliches Kalksalz einer organischen Sulfosäure. Wurde die Mischung des Rosmarinöls mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so ging eine aromatisch zwiebelartig riechende Flüssigkeit von $D = 0{,}8678$ und dem Siedepunkt 173° über, welche der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen soll und von Kane Rosmarin genannt wurde; nach Weber war es aber wahrscheinlich Cymol $C_{10}H_{14}$. — Weiter hat dann A. Lallemand (Liebigs Annalen 114, 1860, S. 197) ein stark rechtsdrehendes Rosmarinöl der fraktionierten Destillation unterworfen und in der Hauptsache zwei Fraktionen erhalten. Die erste war dünnflüssig, linksdrehend, kochte bei 165°, bestand aus einem Kohlenwasserstoff und gab ein flüssiges Chlorhydrat, aus welchem durch Salpetersäure „künstlicher Kampher" $C_{10}H_{16}, HCl$ ausgeschieden werden konnte. Die zweite Fraktion kochte bei 200 bis 210° und setzte bei starker Abkühlung Kampher in großer Menge ab; derselbe war rechtsdrehend und zwar etwa ²/₃ so stark, wie gewöhnlicher Kampher. Aus dem bei der Abkühlung flüssig gebliebenen Anteile schied Salpetersäure nochmals Kampher aus. — Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie 1863, S. 545) besteht der niedriger siedende Anteil des Rosmarinöls fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff, welcher dem des Myrtenöls ähnlich, also wahrscheinlich ein Terpen ist. — Montgolfier untersuchte den Rosmarinkampher (1876) und erklärte ihn für ein Gemisch aus rechtsdrehendem und linksdrehendem Kampher. — G. Bruylants erhielt drei Fraktionen (Jahresb. der Chemie für 1879, S. 944): 150 bis 180°, 180 bis 210° und 210 bis 260°. Die erste ergab durch wiederholte Rektifikation über Natrium ein bei 157 bis 160° siedendes linksdrehendes Terpen $C_{10}H_{16}$ (80 Prozent). Aus der zweiten Fraktion wurde eine bei 200 bis 205° siedende Flüssigkeit isoliert, die in der Kälte Krystalle von gewöhnlichem Kampher $C_{10}H_{16}O$ mit dem Schmelzpunkt 176° und den Siedepunkt 204° ausschied (6 bis 8 Prozent vom Oel): außerdem enthielt die Fraktion noch Tereben. Die dritte Fraktion endlich lieferte beim Abkühlen ziemlich viel Borneol $C_{10}H_{18}O$ (4 bis 5 Prozent vom Oel). Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rosmarinöl entsteht eine Mischung aus Terpen und Cymol. — E. Weber untersuchte feinstes italienisches Rosmarinöl, welches in der Hauptmasse bei 157 bis 190° überging. Durch wiederholte Fraktionierung dieses Anteils wurden zwei Hauptfraktionen von 161 bis 167° und von 171 bis 176° erhalten; letztere war die beträchtlichere und enthielt wahrscheinlich Cineol, doch konnte dasselbe erst in der Fraktion von 176 bis 182° wirklich nachgewiesen werden. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Rosmarinöls zeigte sich nur eine ganz schwach gelbrote Färbung (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 89). — Nach einer Mitteilung der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig enthält der zwischen 159 und 163° siedende Anteil des französischen Rosmarinöls Pinen (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1359). — Endlich hat A. Haller Studien über den

Rosmarinkampher angestellt (Comptes rendus 108, 1889, p. 1308). Die über 190° übergehenden Anteile des Rosmarinöls scheiden beim Erkalten beträchtliche Mengen eines Gemisches aus Kampher und Borneol ab. Durch Abpressen und Sublimieren mit Kalk läßt sich das Gemisch reinigen und hierauf unter Berücksichtigung der Thatsache trennen, daß die Alkohole mit zweibasischen Säuren im Ueberschusse saure, in Alkalien oder Alkalikarbonaten lösliche Ester geben. Es wurden 200 g „Rosmarinkampher" mit 120 g Bernsteinsäure verrieben und 48 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man Kampher und Borneolbernsteinsäure mit Aether weg und schüttelt die ätherische Lösung mehrfach mit Sodalösung aus. Jetzt ist der saure Ester in der wässerigen Flüssigkeit enthalten und wird durch Kochen mit Natronlauge verseift. Das Borneol scheidet sich aus und wird durch Sublimation, sowie durch Umkrystallisieren aus Petroleumäther gereinigt. Es ergibt sich, daß der „Rosmarinkampher" ungefähr 5 Prozent Borneol mit dem Schmelzpunkt 207,51° und $[\alpha]_D = -23{,}59°$ enthält, während 95 Prozent gewöhnlicher Kampher mit $[\alpha]_D = +21{,}05°$ darin enthalten sind. Bei genauerer Untersuchung fand sich, daß das Borneol wie der Kampher als Gemische aus rechts- und linksdrehender Substanz aufzufassen sind. Der sublimierte „Rosmarinkampher" zeigte übrigens $[\alpha]_D = +17°$. —

Das Rosmarinöl besteht also aus linksdrehendem Terpen $C_{10}H_{16}$ (80 Prozent), darunter Linkspinen; ferner Rechts- und Linksborneol (0,5 bis 0,65 Prozent), Rechts- und Linkskampher (9,5 bis 12,35 Prozent), und endlich Cineol. Wahrscheinlich ist das linksdrehende Terpen vollständig als Linkspinen aufzufassen; doch fehlen für diese Annahme noch ausreichende Beweise.

Von chemischen Reaktionen des Rosmarinöls sind noch die folgenden zu erwähnen. Jod wird von dem Oele unter merklicher Erwärmung und Entwickelung gelbroter Dämpfe, nach Williams zu 142 bis 162 Prozent, absorbiert, wobei ein gelbbrauner dickflüssiger Rückstand entsteht. Chlorwasserstoff wird vom Oel in großen Massen absorbiert. Schwefelsäure färbt das Oel braunrot und verdickt es; Salpetersäure führt unter Prasseln und Erhitzung, wobei sich gelbe Dämpfe entwickeln, Bildung eines braunroten Balsams herbei. Die Aetzkaliabsorption beträgt 0,78 bis 0,88 Prozent. Durch Chromsäure wird das Oel zu einer harzartigen Masse von Säurecharakter — Vohls Limettsäure — verwandelt.

Verfälschungen, Anwendung. Das Rosmarinöl wird häufig mit Terpentinöl, Spiköl, Petroleum, Alkohol u. s. w. verfälscht. Die Verfälschung mit Terpentinöl geschieht in der Regel so, daß man Terpentinöl über Rosmarinkraut destilliert und das Produkt als Rosmarinöl verkauft; das Verhalten eines solchen Oels gegen Jod und Nitroprussidkupfer, wie seine geringe Löslichkeit in 90prozentigem Weingeist läßt die Verfälschung leicht erkennen.

Das Petroleum wird besonders in England als Verfälschungsmittel benutzt. Nach R. A. Cripps kann man es am Geruche beim Verdampfen des Oels im Wasserbade erkennen. Ferner löst sich normales Rosmarinöl in 5 Teilen Alkohol mit D = 0,838, während mit Petroleum versetztes Oel 20 bis 30 Teile Alkohol braucht. Auch zeigen die Lösungen alsdann gelbe Farbe und Fluoreszenz. Mit Alkohol von D = 0,748 trübt sich ein Petroleum haltendes Rosmarinöl. — Alkoholzusatz gibt sich durch erhöhte Spirituslöslichkeit des Rosmarinöls wie dadurch zu erkennen, daß solches Oel durch Magentarot gefärbt wird (Chem. Centralbl. 61, 1. Bd., 1890, S. 127).

Verwendung findet das Rosmarinöl medizinisch, in der Parfümerie, zur Denaturierung von Olivenöl und zum Parfümieren von denaturiertem Spiritus. Für den medizinischen Gebrauch ist zu beachten, daß das Oel kräftig toxisch wirkt. Innerlich gebraucht ruft es erst Steigerung, dann Herabsetzung des Blutdruckes hervor, wobei die Temperatur des Körpers sinkt. In Bädern dient das Oel als Reizmittel; Milben und In-

sekten werden durch Rosmarinöl schnell getötet. In der Parfümerie dient es als Seifenparfüm wie als Bestandteil wohlriechender Wässer. So ist es im Kölnischen und im Ungarwasser enthalten. Das Ungarwasser (aqua regina hungariae) gilt besonders als Erfrischungsmittel für die Gesichtsnerven, teilweise auch als Volksheilmittel. — Uebrigens werden von Dalmatien aus auch getrocknete Rosmarinblätter ausgeführt, welche als Gewürz, als Zusatz beim Räuchern des Fleisches, zur Herstellung von Rosmarinessig und Rosmarinwein benutzt werden.

## 149. Das Basilikumöl.

Durch Destillation von Ocymum Basilicum L. mit Wasser erhält man das Basilikum- oder Basilicenöl, dem Ertrage nach etwa $1^1/_2$, nach Schimmel & Komp. aus frischem Kraut nur 0,04 Prozent. Das Oel riecht aromatisch und setzt beim Stehen prismatische Krystalle eines Stearoptens ab. Das Stearopten ist von Dumas und Peligot (Journ. f. prakt. Chemie 4, S. 386) untersucht worden. Sie fanden für dasselbe die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16} + 3H_2O$. Dieser Basilikumkampher bildet nach Bonastre vierseitige Säulen oder farblose durchsichtige Tafeln, je nachdem er aus Spiritus oder aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Er ist fast geruch- und geschmacklos und reagiert neutral, löst sich leicht in heißem Wasser oder heißem Weingeist, in Ammoniak und in Essigsäure, wie in 6 Teilen Aether. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot. Der flüssige Anteil des Oels ist noch nicht untersucht Die Pflanze gedeiht besonders im südlichen Frankreich, würde aber auch bei uns mit Erfolg angebaut werden können. Nach Piesse ist eine Basilikumart (Ocymum rasictum) in Ostindien unter dem Namen Tulsi die berühmteste, dem Krischna und Wischnu geheiligte Medizinalpflanze, welche dieses Anseh n ihren desinfizierenden, luftreinigenden Eigenschaften verdankt.

## 150. Das Patschuliöl.

Oleum Patchouli. Essence de Patchouly. Patchouly oil.

Abstammung, Gewinnung. Das Kraut der aus Ostindien stammenden Labiate Pogostemon Patchouly Pell. besitzt einen moschusartigen Geruch und liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen das Patschuliöl. Nach Piesse sind es jedoch verschiedene Varietäten von Pogostemon, welche das Oel enthalten. Die Pflanze gedeiht in Ostindien (Silhet in Bengalen), auf Java, Ceylon, der malayischen Küste, in China, in Paraguay, auf Reunion u. s. w. Im Jahre 1850 kam das Kraut zuerst nach England. Die Verwendung des Patschulikrauts zum Parfümieren der indischen Shawls, welche mit sehr hohem Preise bezahlt wurden, gab Veranlassung zur Einfuhr des Krauts nach Europa, insofern man die hier erzeugten Gewebe ebenfalls damit parfümieren und ihnen hierdurch den Charakter der echten indischen Fabrikate verleihen wollte. —

Das Patschulikraut ist seit Jahrhunderten in verschiedenen Gegenden Chinas, Assams und der malayischen Halbinsel bekannt und verwendet. Besonders in den Straits Settlements geschieht die Kultur durch Chinesen. Die Pflanze verlangt leichten Boden in der Ebene oder auf sanften Hügeln. In der feuchten Jahreszeit werden die Pflanzen eingesetzt, etwa 60 cm voneinander entfernt, worauf man sie sorgfältig mit Laub bedeckt. Der erste Schnitt erfolgt 6 Monate nach der Anpflanzung Das Kraut wird am Tage getrocknet, während der Nacht jedoch gut bedeckt. Im Jahre werden zwei Ernten gemacht. 1 ha liefert ungefähr 156 kg gute getrocknete Blätter und 84 kg Stengelabfälle in einer Ernte. Das trockne Kraut wird von den Exporteuren mit ungefähr 1 Mark für das Kilogramm bezahlt, so daß der für gutes Kraut pro 1 ha (bei zweimaliger Ernte) erlöste Betrag auf etwa 312 Mark zu stehen kommt; doch steigt der Erlös mitunter bis gegen

400 Mark an. Das Kraut wird in drei Sorten gesondert: ausgesuchte Ware, gemischte Blätter mit schwachen Stielen und wenig Stengeln, Stengelware. Dem Patschulikraut ist häufig das von Urena lobata beigemischt, welche Pflanze als Unkraut überall in den Straits wächst; absichtlich werden ferner häufig die Blätter des Basilikumkrautes (dort Rukum) genannt, zugegeben (Seifenfabrikant 9, 1889, S. 360), ebenso nach Piesse bis zu 25 Prozent Dilamblätter von Java. — Die von Kalkutta und Bombay nach Europa gebrachte Ware enthält meist 75 Prozent Stiele und liefert ein viel schlechteres Destillat, als das malayische Kraut. Im Aussehen noch besser, aber weniger aromatisch ist das Kraut von Java, welches über Batavia in den Handel kommt. Die vorzügliche Penangqualität ist selten und teuer gewesen und kommt erst neuerdings, wie auch Singaporekraut, in größeren Mengen auf den Markt. Auch in den Straits Settlements und in Westindien hat man sich mit mehr Eifer auf den Anbau und die Kultur der Pflanze geworfen. Zu beachten ist, daß sich häufig Dampferkompanien geweigert haben, Patschulikraut an Bord zu nehmen, aus Furcht, der starke Geruch könnte sich anderen Kolonialien mitteilen (Schimmel & Komp.; Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 1396. — 13, 1889, S. 451. — April 1890, S. 35). —

Das Oel wird zum Teil an der Stelle gewonnen, an welcher die Pflanze wächst. In den Straits Settlements bedient man sich dabei kupferner Cylinder mit falschen Siebböden oben und unten, zwischen welche das Kraut eingefüllt wird. Durch den unteren Boden des Cylinders tritt der Dampf ein, während vom Deckel des Cylinders aus die Leitung nach dem Kühler führt. Die verwendeten Blätter sind lufttrocken. 1 Pikul (60,479 kg) reine trockne Blätter liefern 1,36 bis 1,7 kg Oel, was einer Ausbeute von 2,2 bis 2,8 Prozent entspricht. — Die Destillation des Patschulikrautes in den europäischen Fabriken geschieht nach den üblichen Methoden, wobei man nach Mierzinski (Riechstoffe) die Blätter erst zerkleinern, mit Wasser anfeuchten und nach etwa 12 Stunden zur Dampfdestillation bringen soll. Der Ertrag wird mit 1,75, ja mit 3 bis 4 Prozent angegeben.

Im Handel werden mehrere Sorten des Oels unterschieden; so das Penangöl und das französische Oel, in Penang selbst das grüne und das braune Oel. Das erstere ist gesuchter. Durch Mitdestillation von Basilikumkraut wird das Oel gelb und dickflüssig. Die Preise des Oels haben sehr geschwankt: für von Schimmel & Komp. destilliertes Oel im Juni 1863 pro Kilogramm 240 Mark, Juni 1875 nur 50 Mark und Oktober 1889 wieder 70 Mark (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 1359).

Physikalische Eigenschaften. Das Patschuliöl ist gelblichgrün bis olivenbraun. Aus trocknen Blättern soll man das dickflüssige grüne Oel erhalten, welches einen anderen Geruch haben soll, als das braune Singaporeöl (Riechstoffe). Patschuliöl ist jedenfalls etwas dickflüssig und besitzt einen durchdringenden, dauernd anhaftenden Geruch, der etwas moderig und im unverdünnten Zustande unangenehm ist. Erst in genügender Verdünnung, bezüglich im Gemisch mit anderen Riechstoffen, macht sich ein angenehmer oder doch wenigstens charakteristisch aromatischer Geruch geltend. Der Geschmack des Oels ist wenig auffallend, jedenfalls nicht brennend. Die Dichte wird für verschiedene Oele verschieden angeführt; nämlich für Penangöl D = 0,959; für grünes Penangöl D = 0,957 bei 29,4° und für braunes Penangöl D = 0,958 bei 29,4°; für französisches Oel D = 1,012; für den blaßgelben Verlauf der Destillation D = 0,9554; für gewöhnliches Oel des Handels D = 1,0119. Es gibt sonach Sorten, welche leichter, und solche die schwerer als Wasser sind; die Grenzwerte sind 0,9554 bis 1,012. Zwischen 282 und 294° geht das Oel fast vollständig über. Patschuliöl löst sich im gleichen Volumen Alkohol von 90 Prozent oder in 10 bis 12 Teilen Weingeist völlig auf. Bei längerem Stehen scheidet es Patschulikampher ab. Da letzterer die Dichte 1,05 (rund) besitzt, so ist das

wechselnde spezifische Gewicht des Oels zweifellos auf einen verschiedenen Gehalt an Kampher zurückzuführen.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie f. 1863, S. 545) liefert das Patschuliöl bei 257° ein Destillat, dessen Zusammensetzung die eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ ist und welches dem Kubeben sehr nahe steht. Der höher siedende Anteil enthält blaues Oel oder Cöruleïn. — H. Gal machte die Beobachtung, daß das Oel, besonders leicht nach der Entwässerung über Chlorcalcium, bei längerem Stehen den Patschulikampher ausscheidet, dessen Formel $C_{15}H_{28}O$ ist (Dampfdichte berechnet 7,85 und gefunden zu 8 bei 324°). Der Patschulikampher ist als Homologes vom Borneol aufzufassen; beide besitzen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O$. Der Patschulikampher schmilzt bei 54 bis 55° und siedet bei 296°. Seine Dichte ist 1,051 bei 4,5°. In Wasser ist er nicht, in Weingeist und Aether sehr leicht löslich; aus den Lösungen krystallisiert er in hexagonalen Prismen, kombiniert mit Pyramiden aus. Die Lösung wirkt linksdrehend (1 g Kampher in 5,3 cm Alkohol; 5 cm Flüssigkeitssäule; Drehung —9,1°). Wird Patschulikampher über Chlorzink destilliert, so geht bei 248 bis 252° ein flüssiger Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ über. Das Patschuliöl selbst destilliert zwischen 282 und 294° fast vollständig; das Destillat liefert mit Chlorzink ebenfalls $C_{15}H_{26}$ und besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$; es ist linksdrehend (jedoch nur —3°) und also isomer zum Patschulikampher. Die Bildung des letzteren scheint sich durch Gegenwart von etwas Wasser verzögern, vielleicht verhindern zu lassen; er scheint durch molekulare Umlagerung des Oeles zu entstehen (Comptes rendus 68, 1869, p. 406. — Liebigs Annalen 150, 1869, S. 374). — Zu etwas anderen Resultaten gelangte J. de Montgolfier. Derselbe untersuchte zunächst die Krystallform und das Drehungsvermögen des Patschulikamphers näher und kann im ganzen zu denselben Ergebnissen wie Gal. Den Schmelzpunkt der Krystalle fand er dagegen bei 59° und die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{15}H_{26}O$. Er ist sehr leicht in Kohlenwasserstoff und Wasser zerlegbar; so z. B. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine alkoholische Lösung, durch Uebergießen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, durch Kochen mit Eisessig u. s. w. Salpetersäure zersetzt ihn zuerst auch, führt aber in der Wärme Umwandlung in ein braunes Harz herbei. Der bei diesen Reaktionen abgespaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 252 bis 255° (Druck von 743 mm) und entspricht der Formel $C_{15}H_{24}$. Der Autor nennt ihn Patschulin. Seine Dichte ist 0,946 bei 0° oder 0,937 bei 13,5° und sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -42° 10'$. Chlorwasserstoff bildet mit dem Patschulin keine Verbindung; Salzsäure färbt es charakteristisch rot; Salpetersäure verharzt es. In Alkohol ist es wenig, in Aether und Benzin sehr leicht löslich. Bis auf sein Verhalten zu Chlorwasserstoff gleicht Patschulin also durchaus dem Kubeben (Comptes rendus 84, 1877, p. 88). — Weiter hat sich auch H. C. C. Maisch mit dem Patschulikampher beschäftigt. Die alkoholische Lösung desselben schied auch bei Sirupskonsistenz keine Krystalle aus. Der Abdampfrückstand wurde in Aether gelöst und lieferte bei der Verdunstung farblose, abgestumpfte, hexagonale Prismen des reinen Stearoptens, welche bei 55° schmolzen (roher Kampher bei 54°). (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 346). — O. Wallach wies endlich nach, daß in den bei 270 bis 280° siedenden Anteilen des Patschuliöles das Kubeben, also ein bei 274 bis 275° siedendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, enthalten ist, welches die bei 117 bis 118 schmelzende Verbindung $C_{15}H_{24}$, 2 HCl bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung der Fraktion in reichlichem Maße liefert. Und zwar ist das Patschuliöl ziemlich reich an diesem Sesquiterpen (Liebigs Annalen 238, 1887, S. 31). —

Das Patschuliöl besteht also aus Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedepunkt 274 bis 275°; festes Dichlorhydrat mit Schmelzpunkt 117 bis 118°) und Patschulikampher $C_{15}H_{26}O$ neben einem gewissen Betrage an Cöruleïn. Die Mengenverhältnisse zwischen Terpen und Kampher sind wechselnde; wie es scheint, ist aber für die Bedeutung des Oels als Riechstoff der Gehalt an Sesquiterpen maßgebend. Die oben angeführte Formel für den Kampher ist die wahrscheinlichere, da sie das Hydrat des Sesquiterpens repräsentiert ($C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24}, H_2O$).

Die chemischen Reaktionen des Patschuliöles sind zum größten Teile schon angeführt. Das Oel wird beim Kochen mit Kalilauge hellbraun, durch konzentrierte Schwefelsäure auf starke Verdünnung dunkelrotbraun, durch Salpetersäure ebenso gefärbt, in der Hitze jedoch in ein rotbraunes Harz verwandelt, welches sich in Alkohol mit roter Farbe löst. Salzsäure färbt das Oel dunkelkarminrot; auf Zusatz von wenig Weingeist wird die Mischung dunkelblauviolett und einzelne Oeltröpfchen scheiden sich oben aus.

Verfälschung, Verwendung. Von Verfälschungen des Patschuliöls ist nur die mit Cedernholzöl bekannt. — Verwendet wird das Patschuliöl nur in der Parfümerie; doch schreiben die Araber, welche das Patschuliparfüm sehr lieben, dem Kraute auch Heilkraft zu. Bei übertriebener Anwendung des Parfüms soll übrigens nervöse Aufregung und Appetitlosigkeit bemerkbar werden. Die Stärke des Patschuligeruchs geht daraus hervor, daß man bei Vermischung des Oels mit dem gleichen Gewicht irgend eines andern Oels nur die Gegenwart des Patschuliöls wahrnimmt. Nur wenn man letzteres in sehr geringen Mengen anderen Riechstoffen beimischt, entstehen neu und eigentümlich angenehm riechende Parfüms. Die chinesische Tusche wird mit einer Mischung von Kampher und Patschuli parfümiert. Das gepulverte Patschulikraut dient zum Parfümieren von Wäsche und Kleidern; im letzteren Falle ist es auch ein gutes Mittel gegen die Motten (Piesse, Hirzel). Die Qualität des Patschuliöls gewinnt übrigens durch geeignete kühle Lagerung in einigen Jahren wesentlich an Feinheit; nur darf man es nicht in Blechgefäßen, sondern ausschließlich in Glasflaschen aufbewahren (Bericht von Schimmel & Komp. April 1890, S. 35).

## 151. Das Salbeiöl.

Oleum Salviae. Essence de Sauge. Sage oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Gartensalbei (Salvia officinalis L.) ist eine zu den Labiaten gehörige, aus Südeuropa stammende Pflanze, deren Blätter einen balsamisch gewürzhaften Geruch und einen eben solchen, gleichzeitig aber etwas herben und zusammenziehenden Geschmack besitzen und offizinell sind. Sie enthalten neben Gerb- und Bitterstoff ein ätherisches Oel, welches man durch Destillatian des frischen oder frisch getrockneten Krautes gewinnt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich etwas mehr als 1, nach Schimmel & Komp. für deutsches Kraut 1,4 Prozent. — Die Hauptmasse des Salbeikrauts kommt aus Dalmatien, da das deutsche Kraut nicht billig genug beschafft werden kann. Neuerdings wird auch aus Salvia sclarea L., der Muskatellersalbei, und zwar aus Kraut und Blüten ein Salbeiöl in den Handel gebracht (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452, 1359).

Physikalische Eigenschaften. Das frisch bereitete Oel ist hellgelb, gelblichbraun bis grünlichgelb, mitunter fast farblos. Beim Stehen wird dasselbe aber dunkler. Es ist dünnflüssig und besitzt einen durchdringend salbeiartigen, in großer Verdünnung angenehmen Geruch und einen aromatischen, etwas scharfen brennenden Geschmack. Die Dichte des Oels wird zu 0,86 bis 0,92 angeführt. Williams fand für Mitchamöl $D = 0{,}918$ bis $0{,}961$ bei $15{,}55^0$, Wallach gibt $D = 0{,}917$ bei $20^0$ an. Sonach dürfte wohl 0,92 als normales spezifisches Gewicht des Oels gelten. Der Siedepunkt des Oels liegt nach Williams bei 182,2 bis $184{,}5^0$; nach anderen Angaben beginnt das Sieden bei $135^0$. In Wein-

geist löst sich das Oel in jedem Verhältnisse. Es ist rechtsdrehend. Bei längerem Stehen scheidet es Stearopten aus. Frisch reagiert es neutral, alt schwach sauer. Mit den letzten Angaben stehen diejenigen zum Teil im Widerspruche, welche M. P. Muir und S. Sugiura machen. Nach ihnen wurde das Oel beim Stehen unter Luftzutritt auch nach Monaten nicht verharzt und gab keine Ausscheidung; ebensowenig nahm es saure Reaktion an. Beim Erhitzen entwich zuerst Wasser, worauf das Sieden bei 170° begann und der größte Teil des Oels bis 195° abdestillierte.

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die ersten chemischen Beobachtungen mit Bezug auf das Salbeiöl rühren von F. Rochleder her (Liebigs Annalen 44, 1842, S. 1, 4.) Wird Salbeiöl mit Salpetersäure oxydiert, so bilden sich bedeutende Mengen von gewöhnlichem Kampher. Um die Ursache dieser Erscheinung zu ermitteln, wurde die Zusammensetzung des Oeles untersucht. Bei der Destillation des Oeles aus dem Oelbade wurden zwischen 130 und 140° mehrere Fraktionen aufgefangen, welche zwar nach Geruch und Flüchtigkeit verschieden, der Zusammensetzung nach aber identisch waren. Ein acht Jahre altes Oel färbte sich bei der Destillation dunkler, schließlich braun. Das Destillat bei 135° (10 Prozent vom Oel) lieferte bei der Rektifikation ein brennend kampherartig riechendes und bei 128 bis 130° siedendes Destillat von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$. Die Fraktion von 130 bis 140° (75 Prozent vom Oele) kochte nach der Rektifikation bei 96 bis 105°; der bei 105° übergehende Anteil besaß die Zusammensetzung $C_9H_{15}O$ oder $C_{18}H_{30}O_2$. Ein zwei Jahre altes Oel ergab eine bei 150° siedende Fraktion von unangenehm rumähnlichem Geruche, deren Zusammensetzung ebenfalls auf die zuletzt angeführten Formeln paßte. Der bei 145° verbleibende braune Retortenrückstand wurde der Destillation mit Wasser unterworfen und lieferte ein gelbliches, stark nach Salbei riechendes Oel, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{20}O$ wiederzugeben war. Bei Destillation von Salbeiöl über Aetzkali wurde beim Schmelzpunkt des letzteren neben Wasserstoff ein farbloses Oel von brennendem Geruch und der Formel $C_{22}H_{40}O$ bei Verwendung des 8 Jahre alten Oeles, dagegen ein terpentinölartiges Destillat von der Formel $C_{30}H_{50}O$ bei Verwendung des 2 Jahre alten Oeles erhalten. In allen gefundenen Fraktionen sind auf 6 Atome Kohlenstoff 10 Atome Wasserstoff enthalten; die prozentische Menge des Sauerstoffes ist im alten Oel größer als im jüngeren. Sonach besteht das Salbeiöl aus $(C_6H_{10})_n + x\,O$. Wird dasselbe mit Salpetersäure oxydiert, so entwickeln sich nitrose Gase und Kohlensäure; es entsteht Kampher $C_{10}H_{16}O$, welche Reaktion sich leicht nach folgender Gleichung erklären läßt $(C_6H_{10})_2O + 6O = C_{10}H_{16}O + 2CO_2 + 2H_2O$.

Nach Herberger scheidet das Salbeiöl bei längerer Aufbewahrung in Luft den Salbeikampher ab, welcher bei 31 bis 37° schmilzt, scharf und kühlend schmeckt und sich in 450 Teilen kaltem Wasser, in 5 Teilen Weingeist von 0,82 D und in jeder Menge Aether auflöst (Husemann). — Diese Angaben werden zum Teil von M. P. Muir und S. Sugiura bestritten (Philosophical Magazine [5] 4. 1877, p. 336), welche, wie schon erwähnt, keine Kampherabscheidung beobachten konnten. Doch konstatierten auch sie, daß Salbeiöl Sauerstoff der Luft sehr leicht absorbiert und ozonisiert, bezüglich bei Gegenwart von Wasser seine Bindung zu Wasserstoffsuperoxyd veranlaßt. Von sonstigen chemischen Reaktionen des Salbeiöles führen sie die folgenden an. Wird Salbeiöl mit Salpetersäure geschüttelt, so tritt explosionsartige Reaktion ein; bei bloßer Berührung wird das Oel unter heftiger Einwirkung in ein Harz verwandelt. Starke Schwefelsäure färbt das Oel unter Erhitzung und Entwicklung von schwefliger Säure braunrot und macht es halbfest. Läßt man einige Tage mit Schwefelsäure stehen, verdünnt dann mit Wasser und destilliert ab, so geht ein bei 215 bis 225° siedendes, schweres, gelbes Oel über, während die Hauptmasse als sehr dickes, schwarzes Harz zurückbleibt und in Luft nach einiger Zeit erstarrt. Chlorwasserstoff scheidet auch bei —10 bis —15° aus dem Salbeiöl noch kein festes Chlorhydrat aus; es scheinen sich bei dieser Einwirkung keine konstant zusammengesetzten Produkte zu bilden, sondern nur teilweise Polymerisationen der Kohlenwasserstoffe stattzufinden. — Wird Salbeiöl der Destillation unterworfen, so geht zuerst ein wenig Wasser über, worauf bei 170° das

eigentliche Sieden beginnt. Zwischen 170 und 215° destillieren 80 Prozent ab, und zwar die größte Masse davon bei 175 bis 195°. Wird die Fraktion unter 190° mit Natrium behandelt, so scheidet sich ein Harz ab; ja schon beim Stehen, insbesondere unter Abkühlung, geschieht diese Ausscheidung. Es scheint, als ob das wiederholte Erhitzen eine Polymerisation von Kohlenwasserstoffen unter Bildung der harzartigen Körper bewirke. — Die bei 190° siedende Fraktion wurde wiederholt mit Natrium rektifiziert und ergab schließlich zwei Anteile: 156 bis 158° und 166 bis 168°. Was bei 215° vom Salbeiöl noch rückständig blieb, das bildete eine dicke, sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche etwa zur Hälfte bis 250° überging. Dann bestand der Rückstand aus einer halbfesten, fast schwarzen Masse. Somit waren 3 Fraktionen (156 bis 158; 166 bis 168; 198 bis 203) erhalten worden; ferner feste Ausscheidungen aus dem bei 190 bis 220° siedenden Anteil; endlich ein Rückstand, der wahrscheinlich durch Polymerisation des Oeles sich gebildet hatte. Die erste Fraktion (156 bis 158°) lieferte ein bei 157 bis 157,5° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, welches eine farblose, nur sehr schwach nach Salbei riechende Flüssigkeit bildete, D = 0,8635 bei 15° besaß, mit Nitrosochlorid die Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ lieferte (monokline Prismen, bei 129° schmelzend, in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -37,3°$), mit Schwefelsäure Cymol, mit Brom ein flüssiges Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ lieferte und in seinen Eigenschaften somit dem Terpene aus französischem Terpentinöle, dem Terebenten oder Linkspinen fast gleich kam. Die zweite Fraktion (163 bis 168°) roch stärker nach Salbei, zeigte D = 0,8866 bei 15°, besaß $[\alpha]_D = -19,9°$ und wahr wahrscheinlich eine Mischung aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ mit etwa 4 Prozent Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Die dritte Fraktion (198 — 203°) ist der Menge nach sehr unbedeutend, ziemlich dickflüssig, fast farblos und von sehr starkem Salbeigeruch. Sie enthält Salviol $C_{10}H_{16}O$. — Die festen Massen aus den Fraktionen von 190 bis 220° bestehen aus Salbeikampher $C_{10}H_{16}O$. Derselbe läßt sich destillieren; er schmilzt bei 184 bis 186° und siedet bei bei 210. Seine Krystalle sind monokline Säulen mit abgerundeten Ecken; er ist optisch inaktiv, riecht nach Salbei, löst sich wenig in Wasser, auf dem er wie gewöhnlicher Kampher rotiert, und ist in Alkohol, Aether oder Chloroform leicht löslich. Salpetersäure löst ihn unter nur schwachen äußeren Anzeichen von Oxydation auf, Schwefelsäure schwer, Salzsäure erst beim Kochen. Seine Lösung in Chloroform vermag große Brommengen aufzunehmen, worauf bei guter Abkühlung sich rötliche, an der Luft zerfließende und sich schnell zersetzende Krystalle zur Abscheidung gelangen. — Weiter wurden aus einem zweiten Salbeiöl wenig von einem bei 152 bis 156° siedenden Terpen (D = 0,8435 bei 15°; $[\alpha]_D = +12,4°$) und mehr von einem bei 162 bis 167° siedenden Terpen (D = 0,8653; $[\alpha]_D = +13,4°$) erhalten, beide mit etwas Cymol gemischt, so daß also beträchtliche physikalische Unterschiede zwischen diesen und den früher besprochenen Terpenen des Salbeiöles zu konstatieren sind. Das Salviol siedet bei 197 bis 203° und besitzt $[\alpha]_D = +16,19°$. Die bei 264 bis 271° siedende Fraktion des Oeles ist dickflüssig und dunkelsmaragdgrün; sie besteht aus Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom spezifischen Gewichte 0,9137 bei 12° (Jahresb. d. Chemie f. 1878, S. 980). — Endlich hat M. P. Muir festgestellt, daß die Zusammensetzung des Salbeiöles mit dem Alter wechselt (Chemical News. 41, 1880, p. 223). Frisches Oel enthält wenig Salviol und Kampher, altes Oel ist an solchem reich. Englisches Salbeiöl enthält viel Cedren vom Siedepunkt 260°, wenig Terpen und Spuren von sauerstoffhaltigen Körpern. Von den Terpenen ist das eine Linkspinen, das andere siedet bei 174°. Salviol soll nicht die Formel $C_{10}H_{16}O$, sondern vielmehr die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen und unter Einwirkung des Sonnenlichtes und der Luft aus $C_{10}H_{16}$ entstehen neben geringen Mengen des Salbeikamphers, welcher auch unter Einfluß des Sonnenlichtes aus Salviol sich bilden soll. Der Salbeikampher kommt hauptsächlich in der Fraktion von 205 bis 208° vor, ist teilweise in Salviol löslich und krystallisiert daraus bei — 15° aus. Er schmilzt bei 174° und siedet bei 205; vielleicht ist er mit gewöhnlichem Kampher chemisch identisch. — Endlich hat O. Wallach aus Salbeiöl ein bei 160° siedendes Pinen, welches ein flüssiges Bromid liefert, isoliert. Durch Erhitzen des Salbeiöles bis 270° geht dieses Pinen aber in bei 180° siedendes Dipenten über, und dieses bildet ein Tetrabromid. Aus dieser mehr oder minder vollständigen Umwandlung erklären sich wahrscheinlich auch die verschiedenen Terpene, welche in Salbeiöl gefunden worden sind. Die bei 158 bis 168° siedende Fraktion des Salbeiöles ist der Menge nach nicht sehr be-

deutend; sie ist inaktiv, hat D = 0,857 bei 20° und liefert in reichlicher Menge $C_{10}H_{16}NOCl$, woraus die bei 130° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}NO$ zu gewinnen ist. Mithin besteht die Fraktion im wesentlichen aus Pinen. In der Fraktion von 174 bis 178° mit D = 0,888 war Cineol $C_{10}H_{18}O$ nachzuweisen. Der höher siedende Anteil macht die Hauptmasse aus und besteht vorzugsweise aus dem bei 201 bis 204° siedenden Salviol (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 289. — 252, 1889, S. 94). —

Das Salbeiöl enthält also Pinen $C_{10}H_{16}$ (teils Links-, teils Rechtspinen, teils eine inaktive Mischung; Siedepunkt 152 bis 156, 157 bis 157,5 und 158 bis 168° angeführt), ferner angeblich ein zweites Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 162 bis 168°; linksdrehend), wenig Cymol $C_{10}H_{14}$, wenig Cineol $C_{10}H_{18}O$ (Fraktion 174 bis 178°), als Hauptbestandteil Salviol $C_{10}H_{16}O$ (Siedepunkt zu 197 bis 203 und zu 201 bis 204° angeführt; rechtsdrehend), ferner Salbeikampher $C_{10}H_{16}O$ (Schmelzpunkt 174 bis 186°; Siedepunkt 205 bis 210°; inaktiv), endlich Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Cedren; Siedepunkt 260 bis 271°). Sonach wäre das Oel außerordentlich kompliziert zusammengesetzt. Aber die Angaben über dasselbe widersprechen sich noch teilweise: Muir behauptet, es sei nur wenig Salviol im Salbeiöl, dagegen wenigstens im englischen Oele viel Sesquiterpen; Wallach nennt das Salviol den Hauptbestandteil des Oels. Auch die Angaben über das im Salbeiöl vorkommende Pinen widersprechen sich; Muir findet es bald links-, bald rechtsdrehend; Wallach nennt die betreffende Fraktion inaktiv.

Die chemischen Reaktionen des Salbeiöles sind vollständig angeführt; nur sei nachgetragen, daß das Oel Jod ruhig auflöst, und zwar in sehr verschiedenem Betrage nach Williams ein Oel von der Dichte 0,961 nur 49,7 Prozent, ein anderes von der Dichte 0,918 dagegen 117,14 Prozent. Die Aetzkaliabsorption für die beiden Oele betrug 7,09 und 1,58 Prozent. Williams erklärt dies nach Muir, d. h. gibt an, daß frisches Salbeiöl nur wenig Salviol und Kampher enthält, dagegen reich an Cedren ist, während bei einem alten Oele das Verhältnis umgekehrt steht (Chemical News. 60, 1889, p. 175).

Verfälschung, Verwendung. Da das Salbeiöl ziemlich hoch im Preise steht (1 kg = 16 bis 25 Mark), so wird es wahrscheinlich auch mitunter verfälscht. Bekannt ist nur die Beimischung von Lavendelöl, wodurch es grünlichgelb und trübe werden soll, auch spezifisch leichter wird, und von Terpentinöl, welches sich bei der Destillation auffinden und isolieren läßt (Maier). Die Verwendung des Oels ist unbedeutend. Es könnte zum Parfümieren von Seifen benutzt werden. Medizinisch wird es als Mittel gegen chronische Anginen, gegen skorbutisches Zahnfleisch und den Nachtschweiß der Lungenkranken gegeben (Husemann). Die getrockneten Blätter sind für Riechpulver verwendbar.

## 152. Das Ysopöl.

Die Labiate Hyssopus officinalis L. wächst auf trocknen Hügeln Südeuropas und riecht kampherartig gewürzhaft. Der Geschmack des Krautes ist gleichzeitig etwas zusammenziehend. Durch Destillation des Krautes mit Wasser erhält man das Ysop- oder Isopöl. Die Ausbeute wird zu 0,7 bis 4 Prozent für trocknes Kraut, im Mittel etwa zu 1, von Schimmel & Komp. zu 0,4 Prozent angeführt. Das Oel besitzt den Geruch der Pflanze, ist frisch durchsichtig und farblos, verharzt aber nach und nach an der Luft, wobei es sich gelb färbt. Seine Dichte beträgt 0,889 bis 0,986. Sein Siedepunkt liegt nach J. Stenhouse (Journ. f. prakt. Chemie 27, 1842, S. 255) bei 142,2 bis 162,8°. Es löst sich im gleichen Gewicht Alkohol von D = 0,85 und

liefert bei der Destillation in der Hauptsache drei Fraktionen: 142,2°, dann 148,3°, endlich 168,3°, bei deren Analyse eine Abnahme des Kohlenstoff- und eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes sich herausstellte. Es liegt also ein Gemisch sauerstoffhaltiger Körper oder von solchen mit Kohlenwasserstoffen vor. Das Ysopöl wird in Frankreich mitunter zu billigen Parfüms, hauptsächlich aber zur Likörfabrikation benutzt (Piesse). Medizinisch wird es bei chronischen Katarrhen der Atmungswerkzeuge, bei Asthma und Tuberkulose empfohlen (Husemann), auch als Wurmmittel verwendet (Maier).

## 153. Das gewöhnliche Dostenöl.

Das Dostenkraut (von Origanum vulgare L.) ist offizinell. Es riecht angenehm aromatisch und schmeckt gewürzhaft bitterlich. Es enthält Gerbstoff und ätherisches Oel. Letzteres gewinnt man, indem man das blühende Kraut der Destillation mit Wasser unterwirft. Das Kraut liefert hierbei 0,5 bis 3,0 Prozent Oel. Der Oelreichtum der Pflanze scheint gegen Norden zuzunehmen (Maier). Das Dostenöl ist strohgelb, mit der Zeit braungelb werdend, dünnflüssig, von mildem, gewürzhaftem Geruch und bitterlich scharfem, gewürzhaftem Geschmack. Es besitzt D = 0,8673 bis 0,909. Das rektifizierte Oel siedet fast konstant bei 161°. Dostenöl reagiert neutral und löst sich in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis in Weingeist von D = 0,85 dagegen erst in 12 bis 16 Teilen.

Nach R. Kane ist die Dichte des Oeles je nach dem Stearoptengehalt verschieden. Das von ihm untersuchte Oel hatte D = 0,8901, aber nach mehrfacher Rektifikation D = 0,8673. Letzteres kochte fast konstant bei 161,12° C. und entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{50}H_{80}O = (C_5H_8)_{10}O$. Dieses rektifizierte Oel hält Kane für stearoptenfrei; das Stearopten ist nach ihm sauerstoffreicher (Journ. f. prakt. Chemie 15, 1838, S. 157). Nach Gerhardt (S. 385) enthält das Oel in beträchtlicher Menge Kampher, welcher mit einem Terpen gemischt ist. E. Jahns hat in dem Oele eine sehr geringe Menge, kaum 0,1 Prozent eines Phenols nachgewiesen, welches demjenigen des kretischen Dostenöles gleich zu sein scheint (Jahresb. d. Chemie f. 1880, S. 1081).

Durch Jod wird das Dostenöl unter heftigster Reaktion in einen dunkelbraunen dicklichen Körper verwandelt. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte braunrot und verharzt es in der Hitze. Schwefelsäure verdickt das Dostenöl etwas und erteilt ihm eine dunkelblutrote Farbe.

Die Verwendung des Oeles ist eine pharmazeutische.

## 154. Das kretische Dosten- oder spanische Hopfenöl.

Mit diesem Namen belegt man das aus einer Reihe von in den Mittelmeerländern und im Orient wachsenden Origanumarten (Origanum hirtum Koch; O. smyrnaeum Benth.; O. creticum) gewonnene ätherische Oel, über dessen Eigenschaften und Zusammensetzung zum Teil sich widersprechende Angaben gemacht werden. Das Oel ist im frischen Zustande gewöhnlich gelb, im alten rotbraun, ferner dünnflüssig, von durchdringend gewürzhaftem Geruche und scharf brennendem Geschmacke. Seine Reaktion ist neutral.

Nach F. Rochleder trennt sich das Oel, wenn man es mit Ammonium- oder Natriumbisulfit in konzentrierter Lösung erwärmt, in zwei Schichten, eine flüssige und eine feste. Die feste Masse bildet im gereinigten, trocknen Zustande ein weißes, amorphes Pulver, welches aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff besteht. Der flüssige Anteil wird bei Destillation mit Wasser farblos und gehört zu den Terpenen (Journ. f. prakt. Chemie 64, 1855, S. 29). Ausführliche Angaben macht E. Jahns. Das Oel von Origanum hirtum Link. enthält nach ihm als Hauptbestandteil Karvakrol $C_6H_3(OH)C_3H_7CH_3$, identisch mit dem aus Kümmelöl. Man kann dasselbe leicht abscheiden, indem man das Oel mit Natronlauge schüttelt, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert und das unreine Karvakrol, welches sich abscheidet, durch Rektifikation reinigt. Außerdem scheint das kretische Dostenöl noch ein zweites Karvakrol, ferner Terpene, vielleicht auch eine geringe Menge Cymol zu enthalten. Ein von Gehe & Komp. hergestelltes Oel war rötlichgelb, nicht sehr dünnflüssig, von thymianähnlichem Geruche und D = 0,951 bei 15°.

Dasselbe drehte den polarisierten Lichtstrahl sehr schwach nach links und enthielt 50 bis 60 Prozent Karvakrol. Ein vermutlich griechisches Oel war rotbraun, von schwach saurer Reaktion, mit D = 0,966 bei 15° und enthielt 70 Prozent Karvakrol. Ein kleinasiatisches Oel zeigte hellgelbe Farbe, schwache Trübung und Dickflüssigkeit. Es besaß D = 0,95, war linksdrehend und enthielt 50 bis 60 Prozent Karvakrol. Ein Oel von Chios, in Triest destilliert, war hellrotbraun, etwas dickflüssig, sehr schwach linksdrehend und von D = 0,978, sowie fast 80 Prozent Gehalt an Karvakrol. — Die braunen Oele stammen wahrscheinlich von Origanum smyrnaeum L. — Das südfranzösische Oel kommt unter den Namen Oleum Origani Gallicum oder auch O. O. Cretici oder als Kretischdostenöl Sekunda Qualität in den Handel, ist aber stets arm an Karvakrol, manchmal frei davon und somit kein kretisches, sondern wohl gewöhnliches Dostenöl (Chemische Industrie 2, 1879, S. 287).

Das kretische Dostenöl wird, besonders in Italien, als Mittel gegen kariösen Zahnschmerz und Paralysen gebraucht, auch wohl als Zusatz zu Badespiritus. Es wird häufig mit Terpentinöl und Kopaivaöl verfälscht.

## 155. Das Majoranöl.

Oleum Majoranae. Essence de Marjolaine ou d'Origan. Marjoram oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Majoran (Origanum Majorana L.) ist ein bekanntes Küchenkraut. Er stammt aus dem Orient oder Nordafrika und wird bei uns häufig kultiviert. Das Kraut besitzt einen starken, eigentümlich gewürzhaften Geruch und Geschmack. Durch Destillation des frischen oder frisch getrockneten blühenden Krauts mit Wasser erhält man das Majoranöl, und zwar beträgt die Ausbeute durchschnittlich 1,6 Prozent (Maier), nach anderen Angaben 0,2 bis 0,63 Prozent (Hirzel, Piesse).

Physikalische Eigenschaften. Das Oel ist hellgelb, wenn es aus trocknem, dagegen grünlichgelb, wenn es aus frischem Kraute gewonnen wurde. Rektifiziertes Oel ist farblos, färbt sich aber beim Lagern. Das Majoranöl besitzt einen starken durchdringenden Majorangeruch und — wenigstens im rohen Zustande — einen scharfen, bitterlichen, minzartigen Geschmack. Die Dichte des Oels wird zu 0,8952 bis 0,921 angeführt, der Siedepunkt zu 163°. An sich ist das Oel dünnflüssig; bei schlechter Aufbewahrung wird es aber dickflüssig und klebrig, setzt alsdann auch zuweilen Stearopten ab; das letztere findet auch bei Abkühlung auf —15° statt. Das Oel reagiert sauer und wird von Alkohol in jedem Verhältnis, von 90prozentigem Weingeist im gleichen Volumen gelöst.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Das Stearopten des Majoranöles wurde von G. J. Mulder (Journal für praktische Chemie 17, 1839, S. 103) untersucht. Es bildet weiße, geruchlose, harte Krystalle. Bei 112° verlieren dieselben hygroskopisches Wasser; sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{30}O_5$. Der Kampher läßt sich schmelzen und unzersetzt destillieren; er ist in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure und Kalilauge löslich, wird durch konzentrierte Schwefelsäure rot gefärbt und verbindet sich mit Chlorwasserstoff. G. Bruylants (Chem. Centralbl. [3] 10, 1879, S. 616) fand im Majoranöl 5 Prozent eines bei 160 bis 162° siedenden und rechtsdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$; ferner 85 Prozent eines rechtsdrehenden Gemisches aus Kampher $C_{10}H_{16}O$ mit Borneol $C_{10}H_{18}O$ und 10 Prozent Harz. — F. Beilstein und E. Wiegand (Berl. Ber. 15, 1882, S. 2854) isolierten aus den zuerst abdestillierenden Anteilen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ mit D = 0,8463 bei 18,5°, welches bei 178° kochte und ein flüssiges Monochlorhydrat bildete. Der bei

200 bis 220° siedende Anteil besaß die Formel $C_{15}H_{26}O$ und enthielt, da er bei wiederholter Fraktionierung mit Natrium seine Zusammensetzung nicht änderte, kein Hydroxyl. —

Man kann nach alledem über die Zusammensetzung des Majoranöls nur aussagen, daß dasselbe aus geringen Mengen eines Terpens und beträchtlichen Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers besteht. Letzterer ist vielleicht ein Gemisch aus Kampher und Borneol, wahrscheinlich aber ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{24}, H_2O$.

Mit Jod verpufft das Majoranöl; durch Salpetersäure wird es in der Kälte braunrot gefärbt, in der Hitze in einen braungelben Balsam verwandelt; Schwefelsäure färbt sich sandelrot, während das Oel sich mit blutroter Farbe, in seiner Konsistenz unverändert, ausscheidet.

Verfälschungen, Verwendung. Das Majoranöl wird mit Terpentinöl und Petroleum, angeblich auch mit Citronenöl, weiter mit Weingeist und Thymianöl verfälscht. Es dient selber zum Verfälschen von Menthaölen. In Frankreich und England wird es in großen Mengen zum Parfümieren der Seife benutzt. Auch als erregendes, nervenstärkendes und schweißtreibendes Mittel ist es innerlich, wie äußerlich angewendet worden.

## 156. Das Bohnenkraut- oder Saturejaöl.

Das Bohnenkraut (Satureja hortensis L., mitunter fälschlich Pfefferkraut genannt, welches Lepidium latifolium ist) und eine zweite Saturejaart (Satureja montana) liefert bei Destillation mit Wasserdämpfen ätherisches Oel, welches neuerdings untersucht worden ist.

Ueber das Oel von Satureja hortensis L. hat E. Jahns Mitteilungen gemacht (Berl. Ber. 15, 1882, S. 816). Das Oel war aus trocknem Kraute hergestellt, gelb, dünnflüssig, von aromatisch thymianähnlichem Geruche und $D = 0{,}898$ bei 15°. Es besaß $\alpha_D = -0{,}62°$. Die alkoholische Lösung des Oels wurde durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Ausschütteln des Oels mit Natronlauge wurden zwei Schichten erhalten, eine obere, die aus Kohlenwasserstoffen bestand, und eine untere alkalisch wässerige, welche Phenole enthielt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schieden sich letztere als braunes Oel aus. Sie wurden abermals in der gleichen Menge von 15 prozentiger Natronlauge gelöst; die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei Karvakrol in Lösung ging. Die Menge desselben betrug etwa 30 Prozent vom Gewichte des Saturejaöls. Das Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ zeigte $D = 0{,}981$ bei 15° und kochte bei 232 bis 233° (236 bis 237° korrigiert). Die alkoholische Lösung desselben wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Es war das Karvakrol mit demjenigen aus Kretischdostenöl völlig identisch. In der Natronlauge war ein zweites Phenol gelöst geblieben (nur 0,1 Prozent vom Oele), welches mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt und denselben Siedepunkt wie Karvakrol zu besitzen scheint, aber nicht näher untersucht werden konnte. — In den von Natronlauge nicht angegriffenen Teile des Oels, welcher bei 173° zu sieden beginnt und bis 180° zu 40 Prozent, zwischen 180 und 190° zu 50 Prozent, weiter noch zu 4 Prozent übergeht und etwa 6 Prozent eines braunen teerigen Rückstands hinterläßt, waren Cymol und ein Terpen enthalten. Durch Fraktionierung der Destillate wurden zwei Hauptanteile gewonnen. Der eine, welcher bei 173 bis 175° siedet, bestand aus Cymol $C_{10}H_{14}$; der andere zeigte den Siedepunkt 178 bis 180° und bestand aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$, welches $D = 0{,}855$ bei 15° und $\alpha_D = -0{,}2°$ besaß. Auch die geringe Menge, welche bis 190° überging, war ein Terpen. Sonach bestand das Oel aus 30 Prozent Karvakrol, 20 Prozent Cymol und 50 Prozent Terpen (Siedepunkt 178 bis 180°) nebst Spuren eines zweiten Phenols.

Käufliches aus Südfrankreich stammendes Oel enthielt 10 Prozent Karvakrol, 0,8 Prozent von dem zweiten Phenol, Cymol, Terpen und einen nicht phenolartigen

sauerstoffhaltigen Bestandteil; seine alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Das Oel von Satureja montana beschreibt A. Haller (Compt. rendus 94, 1882, p. 132). Diese Pflanze wächst in der Umgebung von Grasse in den Seealpen und liefert ein nicht sehr flüssiges, orangegelbes Oel von aromatischem, an Origanumöl erinnerndem Geruche mit $D = 0{,}7394$ bei 17° und $\alpha_D = -6{,}5°$ (bei 17°; 200 mm). Die Untersuchung des Oels wurde wie oben geschildert, durchgeführt. Das Phenolgemisch lieferte bei der Rektifikation einen bei 232 bis 233° siedenden flüssigen Körper, welcher nach Karbolsäure roch, $D = 0{,}972$ bei 17° besaß und Karvakrol $C_{10}H_{14}O$ war. Derselbe war mit Kümmelölkarvakrol identisch; seine alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid erst grün, dann gelb gefärbt. Das Oel enthielt 35 bis 40 Prozent Karvakrol. Außerdem schien noch ein zweites Phenol mit dem Siedepunkt 255° vorhanden zu sein. Die Kohlenwasserstoffe des Oels lieferten zwei Fraktionen, 172 bis 175° und 180 bis 185° und schienen Terpene zu sein. In allen Hauptpunkten stimmen also die beiden Oele von Satureja überein; doch scheint dasjenige von S. montana etwas reicher an Karvakrol zu sein.

### 157. Das Verbenaöl.

Zur Familie der Verbenaceen gehören eine Reihe von Pflanzen der Spezies Verbena, welche sich teils durch Wohlgeruch, teils durch schöne Blüten auszeichnen, so Verbena officinalis L., das Eisenkraut, bei uns gemein an Wegen; ferner V. chamaedrifolia Juss., V. incisa Hook., welche aus Südamerika stammen und bei uns in Gärten gezogen werden; endlich Verbena triphylla Herit., welche Pflanze aus Peru stammt und deren Blätter beim Reiben einen vorzüglichen Geruch, ähnlich dem des Citronengrases verbreiten (Seubert, Hirzel, Piesse). Die letztgenannte Pflanze ist es, welche bei der Destillation mit Wasser das echte Verbenaöl liefert. Ueber die Beschaffenheit desselben liegen indessen keine zweifellosen Angaben vor, weil mit dem Namen Verbenaöl sehr oft das Citronengrasöl bezeichnet wird (siehe S. 211). Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie f. 1863, S. 545) ist das Verbenaöl rot gefärbt und liefert bei der Destillation ein sauerstoffhaltiges Oel, während der zurückbleibende verharzte Teil beim Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach Williams besitzt das Verbenaöl $D = 0{,}895$ bis 0,896 bei 15,55° und siedet bei 221°; es absorbiert 248 bis 268 Prozent Jod und 1,2 bis 1,37 Prozent Aetzkali. Nach Millon (Journ. Pharm. Chim. [3] 30, 1856, p. 418) liefern Blatt und Blüte der wohlriechenden Verbena bei Extraktion mit Aether ein ausgezeichnetes Parfüm. In den Verbenaessenzen und Extrakten des Handels ist kein Verbenaöl, sondern vielmehr Citronengrasöl enthalten.

## Zehnte Gruppe: Oele aus den Familien der Kaprifoliaceen, Valerianaceen, Kompositen, Santalaceen und Aristolochiaceen.

Von den hierher gehörigen ätherischen Oelen ist keins von hervorragender technischer Bedeutung; doch bieten die meisten Oele der Gruppe ein besonderes wissenschaftliches Interesse. Die folgende Uebersicht hebt die wichtigsten der besprochenen flüchtigen Oele hervor.

Familie der Valerianaceae, Baldriangewächse.

Valeriana officinalis L., Baldrian. Aus der Wurzel erhält man das Baldrianöl, aus der japanischen Baldrianwurzel das Kessowurzelöl.

Familie der Compositae.

Anthemis nobilis L., römische Kamille. Die Blumen liefern Römischkamillenöl.

Matricaria Chamomilla L., Kamille. Aus den Blumen gewinnt man Kamillenöl.

Artemisia maritima L., Wurmkraut. Die Blumen ergeben Wurmsamenöl.

Artemisia Dracunculus L., Esdragon. Das Kraut liefert Esdragonöl.

Artemisia Absynthium L., Wermut. Man gewinnt aus dem Kraut Wermutöl.

Erigeron canadense L., Dürrwurzel. Im Kraute ist das Erigeronöl enthalten.

Tanacetum vulgare L., Rainfarn. Das Kraut ergibt das Rainfarnöl.

Arnica montana L., Wohlverleih. Die Wurzel enthält das Arnikaöl.

Inula Helenium L., die Wurzel liefert das Alantöl.

Familie der Santalaceae.

Santalum album L., Santelbaum. Aus dem Holz gewinnt man Santelholzöl.

Familie der Aristolochiaceae.

Asarum Europaeum L.; aus der Wurzel erhält man das Asarumöl.

Minder wichtige, hierher gehörige Oele sind: Mutterkraut-, Beifuß-, Schafgarben-, Osterluzei- und Schlangenwurzelöl. Die Oele der Gruppe werden teils aus den Wurzeln, teils aus den Blumen, teils aus dem blühenden Kraute gewonnen und sind in der Pflanze fertig gebildet enthalten. Zu den wohlriechenden ätherischen Oelen ist nur das Santelholzöl zu rechnen. Die meisten aufgeführten Oele sind vorzugsweise medizinisch, teilweise auch für die Likörfabrikation wichtig. Mit Ausnahme des Arnika- und Asarumöls sind die Oele leichter als Wasser; mit Ausnahme des Erigeronöls ist der Hauptbestandteil sämtlicher Oele sauerstoffhaltig. Und zwar bildet ein Körper $C_{10}H_{16}O$ den Hauptbestandteil im Kamillenöl (Kamillol), Mutterkrautöl (Matrikariakampher), Wermutöl (Absynthol), Rainfarnöl (Tanacetol), Alantöl (Alantol); ein Körper $C_{10}H_{18}O$ im Baldrianöl (Borneol) und Wurmsamenöl (Cineol). Ester sind wesentliche Bestandteile im Baldrian- und Römischkamillenöl; Aether dagegen im Arnika- und Asarum-, zum Teil auch Baldrianöl. Im Esdragonöl kommt Anethol $C_{10}H_{12}O$, im Santelholzöl Santalol $C_{15}H_{24}O$, im Alantöl neben Alantol auch Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ vor. Kohlenwasserstoff als Hauptbestandteil tritt nur im Erigeronöle auf, nämlich Limonen; doch finden sich Pinen, Dipenten und andere Terpene im Baldrian-, Kamillen-, Mutterkraut-, Wurmsamen-, Esdragon-, Wermut-, Rainfarn- und Asarumöl.

### 158. Das Hollunderöl.

Dieses Oel wird aus den Blüten von Sambucus nigra L., dem gemeinen Flieder oder Hollunder (Familie der Kaprifoliaceen oder Geisblattgewächse), durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten. Die Fliederblüten besitzen im frischen Zustande einen fast betäubenden Geruch. Man sammelt sie bei gutem Wetter und trocknet sie sorgfältig, damit sie nicht schwarz werden. Sie besitzen alsdann nur noch schwach aromatischen Geruch und schmecken schleimig bitterlich. Man wendet sie äußerlich und innerlich an; der Theeaufguß ist ein bekanntes schweißtreibendes Mittel

(Seubert). Das Hollunderöl (Essence de Sureau; Elder oil) liefert nach J. H. Gladstone (Jahresb. der Chemie f. 1863, S. 545) bei der Destillation zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoff, worauf ein Terpen $C_{10}H_{16}$ abdestilliert. Der Rückstand besteht aus einem weißen, aus Aether krystallisierenden Körper, welcher sich nur wenig in Alkohol und gar nicht in alkalischen Flüssigkeiten löst. — Das einzige in der Parfümerie mitunter benutzte Präparat aus Fliederblüten ist das Hollunderblütenwasser. Zu seiner Bereitung destilliert man 4,5 kg frisch gepflückte Blüten mit 18 l Wasser, bis 10 bis 13 l übergegangen sind. Das Destillat wird mit etwa 100 g starkem Spiritus versetzt. Das Hollunderblütenwasser dient zur Bereitung von Hollundermilch, Hollundercoldcream u. s. w. (Hirzel, Piesse).

## 159. Das Baldrianöl.

Oleum Valerianae. Essence valérianique, Essence de racine de valériane. Valerian root oil.

Abstammung, Gewinnung. Der Baldrian (Valeriana officinalis L. Familie der Valerianaceae) wächst häufig an feuchten Stellen in Deutschland; seine Wurzel ist ein bekanntes kräftiges Arzneimittel und reich an ätherischem Baldrianöl. Die Wurzel soll von älteren, an trocknen Standorten gewachsenen Pflanzen gesammelt und sorgfältig getrocknet werden; sie besteht aus einem kurzen rundlichen oder länglichen Wurzelstock, der von zahlreichen Fasern umgeben ist und schmutzig gelbbraune Farbe besitzt. Die Baldrianwurzel riecht durchdringend widerlich gewürzhaft (die Katzen werden von dem Geruche angezogen) und schmeckt süßlich, dann bitterlich scharf. Als Varietäten des Baldrians sind zu nennen: Valeriania celtica L., der Alpenbaldrian, dessen Wurzel Speik genannt wird (Spica sive Nardus celtica) und als Parfüm dient; Valeriana dioica L., der Sumpfbaldrian, mit dünnerem, schwächer riechendem Wurzelstock; endlich der japanische Baldrian (siehe unten) (Seubert). Die zur Destillation kommende Baldrianwurzel stammt meist aus Thüringen oder Holland; doch wird auch in den vereinigten Staaten Baldrian mit sehr gutem Erfolge angebaut. — Behufs Gewinnung des Oels wird die nicht zu alte Wurzel klein geschnitten und alsdann mit Wasserdampf destilliert. Die Ausbeute wird verschieden angegeben; zwischen 0,52 und 2 Prozent; im Mittel etwa 1 Prozent. Am ölreichsten ist die Wurzel des auf Bergen in trocknem, sonnigem Standorte gewachsenen Baldrians; Sandboden ist besonders günstig, während Klima und Jahrgang minder wesentlich für den Oelertrag sind. Die günstigste Einsammelzeit dürfte der Herbst sein, während das Alter der Wurzel von geringem Einflusse ist (Maier).

Physikalische Eigenschaften. Das aus frischen Wurzeln bereitete Oel ist grasgrün, ebenso das von im Walde gewachsenem Baldrian; das Oel aus trockner alter Wurzel oder aus der Wurzel von in Sümpfen gewachsenem Baldrian dagegen gelb bis braun. Frisches Oel ist dünnflüssig, wird aber beim Lagern dickflüssiger und dunkler. Der Geruch des Baldrianöls gleicht dem des Baldrians, ist aber durchdringender und unangenehmer; der Geschmack ist kampherartig gewürzhaft, unangenehm, aber nicht brennend. In beiden Beziehungen ist rektifiziertes Oel wesentlich feiner. Die Dichte des Oels wird zu 0,936 bei 10° (Pierlot) bis 0,969 (Zeller) angeführt. Das gewöhnliche Baldrianöl der Apotheken hat D = 0,93 bis 0,96. Auf die Dichte des Oels hat das Alter einen großen Einfluß, insofern dieselbe mit dem Alter zunimmt. Der Siedepunkt wird zu 120 bis 160 bis

400° angeführt. Das Baldrianöl scheidet bei —15° Valeriansäure in weißen Flocken aus und reagiert wegen dieses Säuregehalts stark sauer. Selbst bei —40° erstarrt es noch nicht. In Alkohol ist es leicht löslich; den polarisierten Lichtstrahl dreht es links (— 15,5°). Das mit dem Oel übergegangene Wasser ist stark sauer, eines Gehalts an Valeriansäure wegen. — Das Speiköl besitzt D = 0,967 und siedet bei 250 bis 300°; die Speikwurzel ist teuer, aber sehr ausgiebig (Chemik. Ztg. 1887, S. 1369).

## Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nachdem Pentz beobachtet hatte, daß das bei der Darstellung des Baldrianöls übergehende Wasser sauer reagiert, untersuchte Grote (1830) die Säure dieses Wassers näher, ohne indessen sicheres darüber auszusagen. Erst Trommsdorff zeigte, daß diese Säure, die er Valeriansäure nannte, eine selbständige Verbindung von der Formel $C_5H_{10}O_2$ ist. Das Oel selbst untersuchte zuerst Ettling, der ihm die Zusammensetzung des Terpentinöls zuschrieb, und darauf Kraus, welcher ihm die Formel $C_{30}H_{48}O$ gab. Gerhardt und Cahours wiesen das Irrtümliche dieser Angaben nach und konstatierten, daß Baldrianöl einen Kohlenwasserstoff und einen sauerstoffhaltigen Körper enthält. Rochleder fand, daß Baldrianöl bei der Einwirkung von Chromsäure in Kampher verwandelt wird, was er auf direkte Oxydation des Kohlenwasserstoffs zurückführt. Hierauf hat Ch. Gerhardt nochmals das Oel untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt (Journ. für prakt. Chemie 27, 1842, S. 124. — Liebigs Annalen 45, 1843, S. 30). Während frisch rektifiziertes Oel klar, neutral, von nicht unangenehmem Geruche ist, verharzt dasselbe beim Stehen an der Luft und wird stinkend, reagiert auch sauer. Es liegt dies an der Bildung von Baldriansäure $C_4H_9COOH$. Auch scheidet sich häufig ein Kampher ab, der wohl durch Einwirkung von Wasser auf einen Kohlenwasserstoff des Oels entstanden ist. — Wird Baldrianöl der fraktionierten Destillation unterworfen, so gehen zuerst Anteile über, welche bei Behandlung mit schmelzendem Alkali den einen Bestandteil des Oels, das Borneen, liefern. Gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoff. Das Borneen ist leichter als Wasser, farblos, von einem terpentinölartigen, aber angenehmen Geruche und dem Siedepunkt 160°. Es absorbiert Chlorwasserstoff und bildet damit ein festes Chlorhydrat. Wird es in alkoholischer Lösung mit Kalilauge erwärmt, so entsteht Borneol. Da die Untersuchung für das Borneen die Formel $C_{10}H_{16}$ ergab, so wäre diese Reaktion durch die Gleichung $C_{10}H_{16} + H_2O = C_{10}H_{18}O$ auszudrücken. Baldrianöl, welches Borneol aufgelöst enthält, liefert bei Oxydation mit Salpetersäure und nachträglicher Neutralisation mit Soda gewöhnlichen Kampher: $C_{10}H_{18}O + 2HNO_3 = C_{10}H_{16}O + 2H_2O + N_2O_4$. — Werden die letzten Fraktionen des Baldrianöls einige Zeit auf 200° erhitzt und dann in Eis abgekühlt, so erstarren sie. Man schmilzt sie von neuem und rektifiziert im Kohlensäurestrome. Dies wiederholt man zwei bis dreimal und erhält dann reines Valerol, den sauerstoffhaltigen Körper des Baldrianöls. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt unter 0° zu farblosen Prismen, welche über 20° wieder schmelzen, reagiert neutral und riecht schwach heuartig. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, leicht löslich in Aether und Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O$; es wird von Schwefelsäure mit blutroter Farbe gelöst und absorbiert viel Ammoniak. An der Luft geht es allmählich in Baldriansäure über. Leichter erreicht man diese Ueberführung, wenn man Valerol in schmelzendes Aetzkali tropfen läßt; es geht dann die folgende Reaktion vor sich: $C_6H_{10}O + 3KOH + H_2O = K_2CO_3 + C_4H_9COOK + 3H_2$. Sonach enthält das Baldrianöl im normalen Zustande Borneen $C_{10}H_{16}$ und Valerol $C_6H_{10}O$; durch Oxydation entsteht aber aus Valerol Baldriansäure und ein nicht näher bekanntes Harz, durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf Borneen dagegen Borneol. — Nach Pierlot sind jedoch diese Angaben unrichtig (Ann. Chim. Phys. [3] 56, 1859, p. 291). Das von ihm der Untersuchung unterworfene Oel besaß D = 0,936 bei 10° und kochte bei 200°. Kalte Salpetersäure färbte es blau, während warme Salpetersäure das Oel in ein blaues, im Wasser untersinkendes Harz verwandelte, welches sich weder in Alkohol noch in Kalilauge auflöste. Bei 120 bis 200° lieferte das Baldrianöl ein gelbes öliges Destillat, welches aus durch Hitze verändertem Oele bestand und fast alle Säure des Baldrianöls enthielt. Zwischen 200 und 300° ging ein flaschengrünes, sauer reagierendes Oel über, wel-

ches an Luft oder bei wiederholter Destillation sich in ein grünes, durch Erwärmung mit Salpetersäure in ein blaues Harz verwandelte. Die Fraktion von 300 bis 430° ist dickflüssig, trübe und grün gefärbt; sie verharzt durch Salpetersäure vollständig. Aus den beiden letzten Fraktionen kann man das bei 200 bis 280° siedende Valerol isolieren. Dabei scheidet sich an den Wänden der Retorte noch Baldrianstearopten ab. Wird das Baldrianöl über schmelzendem Aetzkali abdestilliert, so geht bei 200° Valeron $C_{10}H_{16}$ über. Dies ist das Borneen Gerhardts, welches aber nie eine krystallinische Ausscheidung gibt. Im reinen Zustande siedet es bei 160°. Erhitzt man weiter, so geht zwischen 210 und 280° abermals eine Fraktion über, welche aus Valerol besteht. Hierdurch ist nachgewiesen, daß keineswegs das Valerol durch Aetzkali in Baldriansäure umgewandelt wird. Auch wird das Valerol in Luft zwar dick, aber geht nicht in Baldriansäure über. Das Valerol siedet zwischen 210 und 430°, so daß man ihm also keinen bestimmten Siedepunkt zuschreiben kann. Was das Stearopten anlangt, so besitzt es die Formel $C_{12}H_{20}O$, während dem grünen Harze, welches in der Retorte zurückbleibt, die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O$ zukommt. Die quantitative Zusammensetzung des Baldrianöls ist nach Pierlot: 25 Prozent Valeren $C_{10}H_{16}$; 5 Prozent Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$; 18 Prozent Baldrianstearopten $C_{12}H_{20}O$; 47 Prozent grünes Harz $C_{28}H_{20}O$; 5 Prozent Wasser. Das Gemisch aus Stearopten, Harz und Wasser bildet Gerhardts Valerol (70 Prozent); die Baldriansäure ist ursprünglich vorhanden und entsteht nie aus dem sogenannten Valerol. — Endlich hat G. Bruylants sich mit dem Baldrianöl beschäftigt (Berl. Ber 11, 1878, S. 452). Das Baldrianöl fängt bei 160° zu sieden an, der Siedepunkt steigt rasch bis 260°, worauf die Destillation regelmäßig bis gegen 400° sich abspielt. Durch mehrfache Fraktionierung kann man verschiedene Anteile isolieren. In der Fraktion 155 bis 160° schied sich stets eine gewisse Menge eines unlöslichen sauren Körpers aus, welcher für ein Gemisch aus Essig- und Baldriansäure angesehen werden muß. Die Hauptmasse der Fraktion besteht aber aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$, welches mit Jod heftige Reaktion liefert und mit HCl ein festes Monochlorhydrat liefert, also identisch mit dem Borneen oder Valeren und jedenfalls nichts anders als Pinen ist. Die Fraktion 205 bis 215° besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und ist mit dem Borneol isomer, jedenfalls ein Alkohol. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Kampher $C_{10}H_{16}O$, Ameisen-, Essig- und Baldriansäure. Mithin ist 1. der bei Behandlung von Baldrianöl mit Chromsäure durch Rochleder erhaltene Kampher nicht aus dem Terpen, sondern aus $C_{10}H_{18}O$ entstanden; 2. ist wahrscheinlich, daß die Entstehung der Baldriansäure ebenfalls auf Oxydation dieses Alkohols zurückzuführen ist. — Die Fraktion von 225 bis 230° enthält einen Körper $C_{11}H_{18}O_2$, welcher bei verschiedenen verseifenden Einwirkungen (Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 100°; desgl. mit Salzsäure u. s. w.) Borneol $C_{10}H_{18}O$ abschied, während gleichzeitig Ameisen- und Essigsäure frei wurden. Die Fraktion 235 bis 240° enthielt in gleicher Weise Verbindungen aus Borneol mit Essig- und wenig Ameisen- und Baldriansäure, die von 255 bis 260° mit Baldrian- und wenig Essigsäure. Sonach enthalten die letzten drei Fraktionen die Ester des Borneols mit Ameisen-, Essig- und Baldriansäure: $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$; $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$; $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{17}$; allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_2$. Die Fraktion von 285 bis 290° endlich ist syrupdick, grünlich, von schwach ätherischem Geruche, wird durch Rektifikation farblos und durch schmelzendes Aetzkali indigoblau gefärbt. Sie entspricht der Formel $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$ und ist also Bornyläther. Die Gegenwart von Estern im Baldrianöl erklärt, warum dasselbe fast neutral ist, wenn man es durch Extraktion der Wurzeln mit Schwefelkohlenstoff gewinnt, dagegen sauer, wenn es durch Destillation erhalten wurde: im letzteren Falle werden die Ester zersetzt und die freigemachten Säuren gehen mit über. Unerklärt bleibt, warum hierbei das Borneol in ein flüssiges Isomeres übergeht. —

Das Baldrianöl besteht also aus 25 Prozent Pinen $C_{10}H_{16}$, 5 Prozent Säuren, namentlich Baldriansäure $C_4H_9COOH$, einem flüssigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Estern des Borneols mit Ameisen-, Essig- und Baldriansäure und Bornyläther.

Erwähnt sei noch, daß Baldrianöl nach F. A. Flückiger die folgende charakteristische Farbenreaktion gibt. Man schüttelt 1 Tropfen Baldrianöl mit 15 Tropfen

Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure häufig durch und setzt schließlich einen Tropfen Salpetersäure zu. Es entsteht eine sehr dunkelblaue Färbung (Industrie-Ztg. 1871, S. 66).

Verwendung. Das Baldrianöl wird nur medizinisch angewendet. Es setzt die Reflexaktion fast so stark herab, wie Kampher. Verwendet wird es gegen hysterische Leiden, Helminthen und Chorea zu 1 bis 10 Tropfen (Husemann), auch gegen Epilepsie (Maier).

Japanisches Baldrian- oder Kessowurzelöl. Die japanische Baldrianwurzel stammt nicht, wie man ursprünglich annahm, von Patrinia scabiosaefolia Link. ab, sondern vielmehr von einer Varietät der Valeriana officinalis L. Die Wurzel ergab die sehr hohe Ausbeute von 8 Prozent Oel. Das Oel ist von grüner Farbe, etwas dicklich und im Geruche kaum von deutschem Baldrianöl zu unterscheiden, jedoch etwas kräftiger und nachhaltiger von Aroma. Der Geschmack ist dem des deutschen Oels gleich. Die Dichte ist 0,996 bei 15°; der Siedepunkt liegt zwischen 170 und 305°. Die Untersuchung des Oels wies zunächst im Vorlaufe beträchtliche Mengen von Aldehyden und niedrigen Fettsäuren auf. Hierauf destillierte bei 160° siedendes Linkspinen $C_{10}H_{16}$ ab. In der Fraktion von 170 bis 180° wurde Dipenten $C_{10}H_{16}$ nachgewiesen, vielleicht erst während der Destillation entstanden. Zwischen 200 und 220° gingen Linksborneol $C_{10}H_{18}O$ und Terpineol $C_{10}H_{18}O$ über, während die Fraktion von 240 bis 260° die Essig- und Baldriansäureester des Linksborneols enthielt. Weiter ging bei 300° ein fast geruchloses Oel über, welches schwerer als Wasser war und aus Essigsäurekessylester $C_{16}H_{26}O_3$ bestand. Der hierin enthaltene, bisher unbekannte Kessylalkohol wurde durch Verseifung dargestellt. Er krystallisiert in großen, gut ausgebildeten, sargdeckelförmigen Krystallen, schmilzt bei 85° und siedet unzersetzt bei 300 bis 302°. Alkoholische Lösungen sind linksdrehend; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{24}O_2$; doch ist der Alkohol nur einsäurig. Sein Essigsäureester hat die Zusammensetzung $CH_3COO(C_{14}H_{23}O)$, bildet eine ölige, farb- und geruchlose, stark linksdrehende Flüssigkeit und siedet unter 15 bis 16 mm Druck bei 178 bis 179°. Wird Kessylalkohol mit Chromsäure oxydiert, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{22}O_2$, welche in Nadeln krystallisiert, die bei 104 bis 105° schmelzen und bei 305 bis 307° sieden; die Lösung dieses aldehydartigen Körpers ist rechtsdrehend. — Endlich enthält das Kessoöl noch einen um 260° siedenden Anteil, wahrscheinlich ein Sesquiterpen, und in den höchst siedenden Teilen blaues Oel (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 449. — 12, 1888, S. 547. — Bericht April 1890, S. 5. — J. Bertram und E. Gildemeister, Chemik. Ztg. 14, 1890, Rep. S. 264). In dem Gehalte an Kessylacetat liegt der wesentliche Unterschied des japanischen und des gewöhnlichen Baldrianöls; übrigens wird ersteres ganz wie das letztere verwendet.

## 160. Das Römischkamillenöl.

Oleum Chamomillae Romanae. Essence de camomille Romaine. Roman chamomile oil.

Abstammung, Gewinnung. Die römische Kamille (Anthemis nobilis L.), zur Familie der Komposition gehörig, ist in Südeuropa heimisch, kann aber auch bei uns leicht kultiviert werden. Ihre Blüten gleichen denen der gewöhnlichen Kamille, gelten in Eigenschaften und Wirkungen aber für kräftiger. Durch Destillation der frisch getrockneten Blumen mit Wasserdampf erhält man das Römischkamillenöl, und zwar scheint die im Norden wachsende Pflanze mehr Oel zu geben, als die im Süden angebaute. Der Durchschnittsertrag wird von Maier zu 0,52 Prozent angegeben; andere Werte sind 0,6 bis 0,8 Prozent.

Physikalische Eigenschaften. Das aus frischen Blumen erhaltene Oel sieht intensiv blau aus und behält diese Farbe ziemlich lange; aus trocknen Blumen erhält man ein blaues Oel, welches bald grünlichgelb bis

grünlichweiß wird. So oder bräunlichgelb ist auch das Oel des Handels gefärbt. Es hat einen starken, angenehmen Geruch und brennenden Geschmack. Die Reaktion des Oels ist sauer. Ueber seine Dichte ist nichts bekannt. Das Oel beginnt bei 160° zu sieden, worauf der Siedepunkt bis 190° steigt und hierbei längere Zeit stehen bleibt. Erst gegen das Ende hin erreicht er die Temperatur 210°.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Das Römischkamillenöl ist chemisch sehr interessant, seiner zahlreichen, zum großen Teile nicht aromatischen Bestandteile wegen.

Die älteste ausführliche Untersuchung des Oels rührt von Ch. Gerhardt her (Journ. f. prakt. Chemie 45, 1848, S. 321. — Liebigs Annalen 67, 1848, S. 235). Nach ihm sind die zuerst und die zuletzt übergehenden Anteile des Oels gleich zusammengesetzt; die Steigerung des Siedepunkts gegen das Ende der Reaktion hin rührt von einem Harze her. Das Destillat zwischen 200 und 210° besitzt starksaure Reaktion. Wässerige Kalilösung wirkt auf Kamillenöl nicht ein, wohl aber alkoholische Kalilauge oder schmelzendes überschüssiges Aetzkali. Im letzteren Falle (Schmelzen von Römischkamillenöl mit KOH) entwickelt sich Wasserstoff und destilliert ein citronenartig riechender Kohlenwasserstoff ab, während angelikasaures Kalium zurückbleibt. Sonach enthält das Oel Angelikasäure $C_5H_8O_2 = C_4H_7COOH$. Diese Säure ist die Ursache der sauren Reaktion des Oels und scheint sich in demselben durch einfache Oxydation des sauerstoffhaltigen Anteils gebildet zu haben. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 175° siedet und sehr angenehm nach Citronen riecht. Wird Römischkamillenöl mit alkoholischer Lauge gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Säure zersetzt, so scheidet sich Baldriansäure $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9COOH$, allerdings im Gemisch mit etwas Angelikasäure, ab. Die Angelikasäure scheint schon im rohen Oele fertig gebildet vorhanden zu sein. Der sauerstoffhaltige Teil des Oels ist wahrscheinlich $C_5H_8O$ Angelikasäurealdehyd, durch dessen Oxydation die Angelikasäure entsteht, während Aetzkali aus Baldriansäure unter Wasserstoffabspaltung die Angelikasäure liefert. — Diese Wasserstoffentwickelung findet indessen nach E. Demarçay (Comptes rendus 77, 1873, p. 360) in Wirklichkeit nicht statt, so daß auch die darauf gegründeten Schlüsse Gerhardts nicht richtig sind. Nach Demarçay beginnt das Oel bei 150° zu sieden; bis 173° gehen aber nur wenige Tropfen über; die Hauptfraktionen sind dann: 173 bis 185° mit 30 Prozent, 185 bis 200° mit 40 Prozent und 200 bis 250° mit 17 Prozent vom Oele. Der Rest besteht aus einer braunen öligen Masse, welche nicht ohne Zersetzung abdestilliert werden kann. Schmelzendes Aetzkali und alkoholische Kalilauge wirken auf das Oel ganz gleichartig ein, nur daß ersteres beträchtliche Verluste bewirkt, daher letzteres Reagens vorzuziehen ist. Man löst das Oel in Alkohol, gibt dann Aetzkali zu, läßt dasselbe sich auflösen und 36 Stunden in der Kälte einwirken, worauf man das gleiche Volumen Wasser einmischt und abdestilliert. Das Destillat wird mit Pottasche geschüttelt und die aufschwimmende Schicht abgehoben und über fester Pottasche getrocknet. Man destilliert dann erst den Alkohol ab und erhält hierauf zwischen 105 und 160° das eigentliche, dem Oele entstammende Produkt. Dasselbe liefert zwei Fraktionen; 107 bis 109° und 129 bis 132°; erstere bestand aus Butylalkohol $C_4H_9OH$, letztere aus Amylalkohol $C_5H_{11}OH$. Während Gerhardt einen Kohlenwasserstoff gefunden hatte, waren ihm die Alkohole entgangen, vermutlich, weil er über Chlorcalcium getrocknet hatte, welches sich mit Alkoholen verbindet. — Der alkalische Rückstand von der Destillation wurde mit Schwefelsäure zersetzt und lieferte ungefähr 50 Prozent vom Gewichte des Oels an einem Gemisch aus Angelikasäure $C_5H_8O_2$ und Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$; letztere ist nur in geringem Betrage vorhanden und scheint mit der gewöhnlichen Säure nicht übereinzustimmen. Aus der Untersuchung Demarçays würde folgen, daß Römischkamillenöl in der Hauptsache ein Gemisch aus Estern der Angelika- und einer Valeriansäure mit Butyl- und Amylalkohol wäre. Weder ein Aldehyd, noch ein Terpen ließen sich nachweisen. — Weiter machten R. Fittig und Kopp auf die eigentümliche Erscheinung aufmerksam, daß die Fraktionen 181 bis 184° und 184 bis 187° des Römischkamillenöls reichlich wohl ausgebildete Krystalle von Angelikasäure $C_5H_8O_2$ mit dem Schmelzpunkt 45 bis 45,5° ausschieden, welche bei 185°

kochten, während die Fraktion 187 bis 190° flüssig blieb, die Fraktionen über 190° aber von neuem Krystalle mit dem Schmelzpunkte 64,5 bis 65° und dem Siedepunkte 198,5° lieferten (Berl. Ber. 9, 1876, S. 1195). Letztere besaßen ebenfalls die Formel $C_5H_8O_2$ und waren wahrscheinlich Tiglinsäure. Beide Säuren sind fast in derselben Menge im Oele enthalten. Endlich ist noch eine bei 160° siedende Säure vorhanden, wahrscheinlich Methakrylsäure, während nach Fittig die Anwesenheit von Butyl- und Amylalkohol zu bezweifeln ist. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ergab sich jedoch, daß der bei 160° siedende Anteil Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ neben wenig Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ enthält (Berl. Ber. 10, 1877, S. 513). Ebenso hat Demarçay beobachtet, daß die Tiglinsäure sich durch Erhitzung bei der Destillation aus der Angelikasäure gebildet hat, was Fittig bestätigt. Ein Gemisch aus ungefähr gleichen Mengen Angelika- und Tiglinsäure bleibt, einmal geschmolzen, flüssig, was das Auftreten der flüssigen Fraktion 187 bis 190° erklärt. Doch scheint auch von vornherein ein gewisser Betrag von Tiglinsäure in dem Römischkamillenöl enthalten zu sein. Dies beweisen unter anderen die Versuche von J. Köbig, welcher das Oel durch fraktionierte Destillation in eine Reihe von wohlcharakterisierten Anteilen zerlegt hat (loc. cit. und Liebigs Annalen 195, 1878, S. 79, 92). Die Fraktion 147 bis 148° war gering, enthielt einen Kohlenwasserstoff und einen Ester der Isobuttersäure. Die Fraktion 177 bis 178° bestand aus dem Angelikasäureester eines bei 105 bis 110° siedenden Butylalkohols. Die Fraktion 200 bis 201° enthielt vorwiegend Ester der Angelikasäure, die von 204 bis 205° Ester der Tiglinsäure; beide zu einem bei 130 bis 135° siedenden Alkohol gehörig. Da nun die Ester der Angelikasäure bei der Destillation sich nicht in Tiglinsäureester verwandeln, muß die Tiglinsäure ursprünglich im Oele vorhanden sein. Was die Alkohole des Oels anlangt, so erwies sich der bei 105 bis 110° siedende als Isobutylalkohol, der bei 130 bis 135° siedende als Isopentyl- oder Amylalkohol. Außerdem war der Angelika- und Tiglinsäureester eines Hexylalkohols und des Anthemylalkohols oder Anthemols $C_{10}H_{15}OH$ vorhanden. Letzterer Alkohol bildet eine dicke kampferartig riechende Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung bei 213,5 bis 214,5° siedet und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Paratoluyl- und Terephtalsäure oxydiert wird. Der Alkohol stammt vielleicht von Limonen ab.

Das Römischkamillenöl enthält also: in der Fraktion 147 bis 148° außer einem unbekannten Kohlenwasserstoff den Isobuttersäureisobutylester $C_3H_7COOC_4H_9$; in der Fraktion 177 bis 178° den Angelikasäureisobutylester $C_4H_5COOC_4H_9$; in der Fraktion 200 bis 201° Angelikasäureamylester $C_4H_7COOC_5H_{11}$; in der Fraktion 204 bis 205° Tiglinsäureamylester $C_4H_7COOC_5H_{11}$; ferner wenig Methakrylsäure $C_2H_2(CH_3)COOH$ in Form eines Esters; endlich die Angelika- und Tiglinsäureester eines Hexylalkohols $C_6H_{13}OH$ und des Anthemols $C_{10}H_{15}OH$; wahrscheinlich auch freie Angelikasäure $C_4H_7COOH$. Das Römischkamillenöl ist so reich an Verbindungen der Angelikasäure und Tiglinsäure, daß man beide Säuren, namentlich aber die erstere, daraus gewinnen kann (vergl. Pagenstecher, Liebigs Annalen 195, S. 108). Die beiden Säuren sind isomer; die Tiglinsäure ist $CH_3CH = C(CH_3)COOH$, die Angelikasäure wahrscheinlich $CH_2 = C(CH_3)CH_2COOH$. Die Hauptmasse des Oels wird durch die Fraktion von 153 bis 200° mit etwa 70 Prozent vom Oel gebildet; zwischen 200 und 250° gehen nur noch 17 Prozent über.

Verwendung. Das Römischkamillenöl findet nur unbedeutende Anwendung in der Medizin und gleicht in seinen Wirkungen dem gewöhnlichen Kamillenöl.

## 161. Das Kamillenöl.

Oleum Chamomillae vulgaris. Essence de camomille commune. Common chamomile oil.

Abstammung, Gewinnung. Die gemeine Kamille (**Matricaria** Chamomilla L., Familie der Kompositen) ist auf Aeckern häufig. Die getrockneten Blütenköpfchen sind offizinell und besitzen einen eigentümlichen etwas widrigen Geruch. Sie enthalten ätherisches Oel und Bitterstoff. Während die Kamille früher behufs Gewinnung des Oels auch in Deutschland (z. B. in der Gegend von Leipzig) häufig angepflanzt wurde, muß man jetzt Blüten anderer Herkunft verwenden; ein besonders gutes Material liefert Ungarn. Die Blume enthält etwa 0,28 Prozent flüchtiges Oel; die größte Ausbeute erzielt man bei Dampfdestillation der frisch getrockneten Blumen, wie auch hierbei das Oel am schönsten ausfällt. Man soll nach Zeller nicht zu große Blumenmassen auf einmal destillieren (Maier). Auch aus eingesalzenen Blumen soll man ein gutes Oel erhalten können. Da das Kümmelöl dickflüssig ist und an den Wandungen einer gläsernen Vorlage sehr fest haften würde, so muß man metallene Florentiner Flaschen verwenden. Auch ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß ein bei der Destillation mit übergehendes, auf dem Wasser schwimmendes Oel nicht mit dem spezifisch schwereren Anteile des Destillats, dem eigentlichen Kamillenöl, vermischt werden darf (Stohmann). Der geringen Ausbeute wegen waren früher Kamillenöle im Gebrauch, welche man durch Abdestillieren von Citronen- oder von Terpentinöl über die Blumen erzielte (Mierzinski). Das Oleum chamomillae infusum des deutschen Arzneibuchs ist ein Auszug von Kamillenblüten mit 20 Teilen Olivenöl + 1 Teil Weingeist (Seubert). Das Kamillenöl ist teuer: im Jahre 1875 kostete 1 kg = 800 Mark, im Jahre 1888 immer noch 280 Mark (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1345). Uebrigens läßt sich Kamillenöl auch durch Extraktion mit Aether gewinnen.

Physikalische Eigenschaften. Das Kamillenöl ist prachtvoll dunkelblau gefärbt, fast undurchsichtig. Es ist dickflüssig, bei 0° dick, bei —6° fest und besitzt D = 0,924 bis 0,947. Bei 105° beginnt es zu sieden; über 255° bildet es einen prachtvoll blauen Dampf und destilliert bis 300° fast gänzlich ab. Es besitzt einen durchdringenden Kamillengeruch und bitterlich gewürzhaften, kamillenähnlichen Geschmack. Soll es seine blaue Farbe bewahren, so ist es unter Ausschluß von Licht und Wärme aufzubewahren; im Lichte, wie an der Luft färbt es sich nämlich grün und wird schließlich bräunlich und zähe. In Alkohol ist es leicht löslich; es reagiert neutral.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die erste Notiz über die chemische Beschaffenheit des Kamillenöls rührt von Bornträger her (Liebigs Annalen 49, 1844, S. 243). Bei der Rektifikation mit Wasser behält das Kamillenöl seine blaue Farbe. Wird das Wasser des Destillats, welches farblos ist, mit Aether geschüttelt, das Aether aber dann abgedunstet, so hinterbleibt eine sehr geringe Menge eines farblosen Oels, welches wesentlich anders als das blaue Oel riecht. Die Lösungen des Kamillenöls in Alkohol oder Aether sind blau gefärbt. Der Dampf des Oels ist farblos (siehe jedoch später) und die Analysen des ersten und letzten Destillats weichen von denen des ganzen Oels nicht wesentlich ab (79,56 bis 79,85 Prozent C; 10,6 bis 10,83 Prozent H; 9,5 bis 9,61 Prozent O). Der Destillationsrückstand bildet eine braune harzartige Masse. — Ausführlicher als diese spärlichen Notizen und erfolgreicher waren die Untersuchungen von Bizio (1861). Derselbe konstatiert zunächst, daß das Oel durch Salpeter- oder Salzsäure grün, durch Schwefelsäure rötlichgelb gefärbt wird, und daß es Jod unter Verdickung und Erhitzung, Brom unter Verharzung aufnimmt. Es beginnt bei 240° zu sieden; die Temperatur steigt allmählich bis 300°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt, deren Produkte als harzartige Massen im Rückstand bleiben. Das Kamillenöl enthält keine aldehydartigen Bestandteile und wird weder durch schmelzendes Aetzkali noch durch Chlorwasserstoff chemisch verändert. Die Zusammen-

setzung des Oels entspricht der Formel $5C_{10}H_{16},3H_2O$. Wird das Oel mit Phosphorpentoxyd der Destillation unterworfen, so destilliert ein Gemisch von Terpenen ab, welches nach Petroleum riecht. — Nach J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie f. 1863, S. 550) liefert das Kamillenöl bei der Destillation zuerst eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, dann bei 200° ein sauerstoffhaltiges Oel, endlich zwischen 200 und 320° blaues Oel. Der Rückstand ist braun, nicht in Alkohol, aber in Aether löslich. Das blaue Oel ist als Auflösung eines Farbstoffs in einem Oel von hohem Siedepunkte anzusehen; es löst sich leicht in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff und wird durch schweflige Säure, Bromwasser oder Tierkohle nicht entfärbt. Den blauen Farbstoff nennt Gladstone Cörulein; er wird, wie es scheint, von Natrium nicht angegriffen, aber bei der Destillation in eine harzartige Masse verwandelt. Das Cörulein löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und ätherischen Oelen, enthält keinen Schwefel, entwickelt aber beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Seine Lösung zeigt ein charakteristisches Spektrum und wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien grün. Von S. Piesse wird der blaue Körper Azulen genannt. Er soll die Formel $C_{16}H_{24},H_2O$ haben, die Dichte 0.91 besitzen und einen blauen Dampf bilden, welcher zwischen den Fraunhoferschen Linien A und B ein starkes Absorptionsspektrum erzeugt. — J. Kachler (Berl. Ber. 4, 1871, S. 36) fand, daß Kamillenöl bei 105° zu sieden beginnt, über 255° einen prachtvoll blauen Dampf liefert, über 295° ein schön blau gefärbtes dickflüssiges Destillat gibt und eine schwarze pechartige Masse als Destillationsrückstand hinterläßt. Alle Fraktionen geben an schwache Kalilaugen Kaprinsäure $C_{10}H_{20}O_2 = C_9H_{19}COOH$ ab. Nachdem diese durch Waschung beseitigt war, wurden die Destillate fraktioniert. Die Fraktion 150 bis 165° war der Menge nach gering, farblos, von starkem Kamillengeruch und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ (welche Formel auch ungefähr aus den Bornträgerschen Analysen sich ergibt). Die Fraktionen von 165 bis 185° gaben bei der Analyse fortwährend steigenden Kohlenstoffgehalt, so daß man sie wohl als Mischungen aus $C_{10}H_{16}O + xC_{10}H_{16}$ betrachten darf. Die blauen Destillate zeigen in der Fraktion von 270 bis 300° die reinste Farbe, einen milden Geruch und die Dicke eines fetten Oels. Zahlreiche Analysen, sowie eine Dampfdichtebestimmung machen wahrscheinlich, daß dem blauen Oele die Formel $(C_{10}H_{16}O)_2$ oder noch richtiger $(C_{10}H_{16}O)_3$ zukommt. Die Eigenschaften desselben gleichen dem durch Mößmer aus Galbanum erhaltenem blauen Oele, nur daß nicht, wie in letzterem, Terpen beigemischt ist. Wird das blaue Oel über Kalium destilliert, so entsteht ein Triterpen $C_{30}H_{48}$. Als wesentlichen Bestandteil des Kamillenöls muß man das bei 150 bis 165° siedende, flüssige Kamillol $C_{10}H_{16}O$ ansehen. —

Sonach besteht das Kamillenöl aus Kamillol $C_{10}H_{16}O$, einem unbekannten Terpen $C_{10}H_{16}$ und dem „blauen Oele", welches wahrscheinlich Trikamillol $C_{30}H_{48}O_3$ ist.

Verfälschung, Verwendung. Das Kamillenöl besteht, wie schon erwähnt, häufig bloß aus einem über Kamillen destillierten anderen ätherischen Oele (Terpentin-, Citronenöl). Außerdem wird es mit Kopaivabalsamöl, Cedernholzöl und Alkohol verfälscht. Als Erkennungsmittel für solche Beimischungen dient das Verhalten gegen Jod, mit welchem Kamillenöl keinerlei heftigere Reaktion liefert, und gegen Kochsalzlösung, aus welcher sich echtes Oel fast unverändert wieder ausscheidet. Kaum nachzuweisen ist dagegen nach Weppen und Lüders eine Verfälschung des Kamillen- mit Schafgarbenöl (Chemik. Ztg. 8, 1884, S. 268). — Verwendet wird das Oel nur medizinisch, innerlich wie äußerlich, nämlich gegen Asthma, Koliken, Magenkrampf, Keuchhusten, Intermittens u. s. w. Es setzt die Reflexaktion herab, jedoch etwas schwächer als Baldrianöl.

## 162. Das Mutterkrautöl.

Das Mutterkraut (Chrysanthemum Parthenium B., Matricaria Parthenium L., Pyrethrum Parthenium Sm. Familie der Kompositen) liefert aus Stielen, Blättern und Blüten bei der Destillation ein ätherisches Oel, welches hell-

grünlich aus frischem und strohgelb aus trocknem Kraute erhalten wird. Die Ausbeute ist gering und wird zu 0,1 bis 0,4 Prozent angeführt. Nach V. Dessaignes und J. Chautard (Journ. f. prakt. Chemie 45, 1848, S. 45), welche das Oel aus der oberen Hälfte der blühenden Pflanze darstellten, scheidet das Oel mitunter von selbst, jedenfalls bei Abkühlung auf —4 bis —5° krystallinische Schuppen von Stearopten ab. Dieses Stearopten besitzt starken und reinen Kamphergeruch, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$. Auch der flüssig gebliebene Anteil des Oeles enthielt noch von dem Kampher; dieser Anteil destillierte in der Hauptmasse zwischen 205 und 220°, das Destillat schied aber beim Erkälten abermals Kampher ab. Die Analysen gaben keine bestimmten Resultate, doch scheint ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und noch ein Körper vorhanden zu sein, der mehr Sauerstoff als $C_{10}H_{16}O$ enthält.

Nach J. Chautard (Journ. Pharm. Chim. [3] 24, 1853, p. 163) zeigt der Matrikariakampher $C_{10}H_{16}O$ alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kamphers, nur ist er linksdrehend. Eine aus ihm hergestellte Kamphersäure war ebenfalls linksdrehend, und zwar genau so stark linksdrehend, wie die aus Laurineenkampher erhaltene rechtsdrehend ist. Ein Gemisch gleicher Teile Links- und Rechtskamphersäure lieferte eine inaktive Kamphersäure. Chautard hat seine Untersuchungen später fortgesetzt (Journ. Pharm. Chim. [3] 44, 1863, p. 15) und fand, daß man den besten Oelertrag aus Kraut, welches eben Knospen trägt, erzielt, nämlich etwa 0,03 Prozent. Dieses Oel setzt in der Kälte keinen Kampher ab; dagegen geschieht dies in reichlichem Maße bei Oel, welches aus blühendem Kraute erhalten worden war (Ertrag 0,02 bis 0,025 Prozent). Außerdem zeigte sich Oel aus in feuchten Jahren gewachsenem Mutterkraut arm an Kampher. Das Mutterkrautöl verschiedener Destillationen begann bei 150° zu sieden; die Hauptmasse ging bei 200 bis 215° über und zeigte Linksdrehungsvermögen (—12 bis —35°); höher siedende Anteile (über 220°) vom Oel aus abgeblühten Pflanzen waren rechtsdrehend. Die Dichte der Destillate lag zwischen 0,89 und 0,97, so daß das Oel also leichter als Wasser ist. Das Oel enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte; es scheint dem Terpentinöl zu gleichen und siedet unter 200°; es ist linksdrehend und bildet ein linksdrehendes Monochlorhydrat. Weiter ist ein sauerstoffhaltiger Körper im Oele enthalten, welcher über 220° siedet und mehr Sauerstoff enthält als der Matrikariakampher; er ist rechtsdrehend und in sehr verschiedenen Mengen im Oele aufgefunden worden. Den Matrikariakampher endlich gewinnt man durch Abkühlen des Oeles und einen zweiten Anteil durch Behandeln des nicht erstarrten Anteiles mit verdünnter Salpetersäure. Der reine Kampher ist farblos durchsichtig, sublimiert in Oktaëdern, besitzt $D = 0{,}9853$ bei 18°, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Auf Wasser zeigt er (infolge von Verdunstung) die Rotationen des gewöhnlichen Kamphers; die alkoholische Lösung ist ebenso stark linksdrehend, wie eine entsprechende Lösung von Laurineenkampher rechtsdrehend ist, nämlich $[\alpha]_D = -33{,}1°$. Das Terpen wie der Kampher finden sich insbesondere in den Blättern, das „oxydierte Oel" in den Blüten. Nach Chautards Ansicht würde der Matrikariakampher geeignet sein, als Ersatz für gewöhnlichen Kampher zu dienen, und böte dabei den Vorzug, daß er im Inlande gewonnen werden könnte, da das Mutterkraut unter den ungünstigsten Verhältnissen gedeiht.

## 163. Das Wurmsamenöl.

Oleum Cinae. Essence de semencontra, de semencine ou de barbotine. Wormseed oil.

Abstammung, Gewinnung. Der sogen. Wurmsamen besteht aus den noch unaufgeblühten, sehr kleinen Köpfchen mehrerer im Orient und in Südrußland wachsender Artemisiaarten (Familie der Kompositen), namentlich von Artemisia maritima L., auch A. Cina genannt. Die beste Sorte bildet der levantische Wurmsamen (auch aleppischer, alexandrinischer Samen genannt), während der berberische oder afrikanische und der seltnere ostindische Wurmsamen nicht zur offizinellen Verwendung zugelassen ist. Der Wurm-

samen hat einen starken, unangenehm aromatischen Geruch und einen widrig gewürzhaften, bitterlichen Geschmack (Seubert). Der wirksame Bestandteil des Samens ist das Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, in größeren Dosen ein Gift, in kleinen das beste Mittel gegen den Spulwurm. Das Santonin ist geruchlos und fast geschmacklos, so daß also Geruch und Geschmack dem gleichfalls im Wurmsamen enthaltenen ätherischen Oele zukommen. Das Santonin gewinnt man, indem man den zerquetschten Wurmsamen mehrfach mit Wasser und Kalk auskocht, wobei einerseits das Santonin in Lösung geht, andrerseits das Wurmsamenöl abdestilliert. Dieses Wurmsamenöl zeigt aber andere Eigenschaften als dasjenige, welches man durch Dampfdestillation des Wurmsamens (also ohne Mitverwendung von Kalk) erhält. Hieraus erklären sich jedenfalls die sich widersprechenden Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung des Wurmsamenöls. Der berberische Wurmsamen ist reicher an ätherischem Oel, als der levantinische. Letzterer gibt 0,87 Prozent, ersterer dagegen 2 Prozent Oel.

Physikalische Eigenschaften. Das aus den Santoninfabriken stammende Oel, welches zumeist in den Handel kommt, ist dickflüssig und dunkelgelb, das durch Destillation ohne Kalk gewonnene ziemlich dünnflüssig und lichtgelb. Das Oel aus Santoninfabriken geht von 175 bis 180° zu etwa 53 Prozent über; zwischen 180 und 185° folgen weitere 32 Prozent und bis 205° noch 11 Prozent (Wallach). Bei 220° ist nur noch ein ganz kleiner Rückstand vorhanden (Völckel). Die Dichte dieses Oels wird zu 0,945 bei 8° (Hirzel) und 0,92715 bei 16° (Wallach) angeführt. Das durch Dampfdestillation der Samen erhaltene blaßgelbe Oel besitzt nach Völckel D = 0,936, nach Hirzel D = 0,946 bei 11° und siedet in der Hauptsache bei 175 bis 180°. Beide Oele werden bei der Rektifikation farblos, das erstere jedoch schwieriger. Der Geruch des rohen Oels ist durchdringend widerlich, wie der des Samens, der Geschmack bitterlich kampherartig. Frisches Oel reagiert neutral, altes ist gelbbraun gefärbt und reagiert sauer. In Alkohol mit D = 0,85 ist das Oel in jedem Verhältnisse, im Wasser etwas löslich.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Das Wurmsamenöl besitzt für den Chemiker deshalb ein hervorragendes Interesse, weil es dasjenige ätherische Oel ist, mit welchem O. Wallach die lange Reihe seiner wichtigen Untersuchungen über die flüchtigen Oele eröffnete (vergl. S. 91).

Die früheste Arbeit über das Oel rührt aber von C. Völckel her (Liebigs Annalen 38, 1841, S. 110), der zunächst feststellte, daß das Oel zwei verschiedene Bestandteile enthalte, wovon der eine allerdings nur in sehr geringen Mengen da zu sein schien. Die zuerst abdestillierenden Anteile entsprachen ungefähr der Formel $C_{10}H_{32}O_2$ (78,44 Prozent C; 10,64 Prozent H; 10,92 Prozent O), die späteren Fraktionen der Formel $C_9H_{15}O$ oder besser $C_{27}H_{44}O_3$ (77,89 Prozent C; 10,58 Prozent H; 11,53 Prozent O). Wurde das Oel mit einem Ueberschusse von festem Aetzkali destilliert, so erhielt man ein nach Pfefferminze riechendes Destillat. Das Oel war durch Dampfdestillation des Samens erhalten. Später untersuchte Völckel ein Oel aus einer Santoninfabrik (Liebigs Annalen 87, 1853, S. 312). Er erhielt daraus zwei Hauptfraktionen, eine größere bei 175 bis 180°, eine kleinere bei 180 bis 220°. Durch Rektifikation der ersten Fraktion über Aetzkali erhielt man eine bei 174 bis 175° siedende Flüssigkeit, die jedoch keine andere Zusammensetzung zeigte, als die ungereinigte Fraktion; sie besaß die Formel $C_{12}H_{20}O$ oder $C_{36}H_{62}O_3$ (79,85 Prozent C; 11,38 Prozent H; 8,77 Prozent O). Die Flüssigkeit riecht feiner als das Oel, bleibt in der Luft ungefärbt, besitzt D = 0,919 bei 20°, löst sich in

konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung auf und wird durch Salpetersäure verharzt zum Teil unter Bildung von Oxalsäure. Chlorwasserstoff liefert damit ein krystallisierendes Chlorhydrat. Der höher siedende Anteil wurde nicht untersucht, muß aber sauerstoffreicher sein. Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten fand Völckel, daß Wurmsamenöl bei wiederholter Destillation über Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff Cinen liefert, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{18}$ entspricht (Liebigs Annalen 89, 1854, S. 358); besser paßt die Formel $C_{10}H_{16}$ 88,745 Prozent C; 11,135 Prozent H). Das Phosphorpentoxyd verharzt das Oel zum Teil, zum Teil verwandelt es dasselbe in ein dickflüssiges, schwer flüchtiges Oel. Wird letzteres mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so scheidet sich das Cinen über der Flüssigkeit aus. Es bildet im reinen Zustande eine farblose, zwischen 173 und 175° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem, an Wurmsamenöl erinnerndem Geruche und schwachem, etwas brennendem Geschmack; seine Dichte ist 0,825 bei 16°. — Zu wesentlich abweichenden Resultaten gelangte H. Hirzel (Jahresbericht der Chemie für 1854, S 591; für 1855, S. 655). Derselbe gab der bei 175° siedenden Fraktion des Wurmsamenöles die Formel $C_{22}H_{38}O_2$ oder $C_{21}H_{36}O_2$ (erstere für die Fraktion des durch Dampfdestillation, letztere für die des bei Destillation mit Kalk erhaltenen Oels). Diese Formeln geben aber nur die Zusammensetzung eines Gemisches wieder; die Fraktion enthält nämlich hauptsächlich Cinaeben $C_{10}H_{16}$ und Cinaebenkampher $C_{10}H_{18}O$. Außerdem scheint Propionsäure $C_2H_5COOH$ darin vorzukommen. Wird das rektifizierte Wurmsamenöl über $P_2O_5$ destilliert, so geht zuerst Propionsäure, dann Cinaeben über, während ein dickes Oel, das Cinaephen $C_{20}H_{32}$ zurückbleibt. — Das Cinaeben bildet eine wasserhelle, bei 172° siedende Flüssigkeit von $D = 0{,}878$ und absorbiert unter Rotfärbung Chlorwasserstoff, ohne jedoch feste Massen auszuscheiden. — Beim Erhitzen des Wurmsamenöles mit Kalihydrat geht ein farbloses Oel vom Siedepunkt 175° und der Dichte 0,932 bei 16° über, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{35}H_{60}O_3$ wiedergegeben werden kann, welches jedoch wahrscheinlich ein Gemisch aus Cinaeben, Cinaebenkampher und anderen Substanzen ist. — Jod wirkt auf das Wurmsamenöl in sehr komplizierter Weise ein; es entstehen dabei eine ganze Reihe verschiedenartiger Körper, unter denen das Cinakrol $C_{12}H_{18}O_2$ hervorzuheben ist, eine fast farblose bei 250° siedende, rauchartig riechende dicke Flüssigkeit, welche auch durch andere Reagentien aus einer unbekannten, im Wurmsamenöl enthaltenen Substanz erzeugt wird. — Endlich hat sich ergeben, daß außer Propionsäure auch Angelikasäure im Wurmsamenöle enthalten ist, beide allerdings in unbekannter Verbindung. — Nach Kraut und Wahlforß (Liebigs Annalen 128, 1864, S. 293) ist das Wurmsamenöl ein schwach linksdrehendes Gemisch von $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}$, welche beiden Körper aber durch fraktionierte Destillation nicht voneinander getrennt werden können; vielmehr zersetzt sich hierbei der Kampher teilweise nach der Gleichung $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{16} + H_2O$. Bei Behandlung des Oeles mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Cinen $C_{12}H_{18}$ vom Siedepunkte 172 bis 174° und der Dampfdichte 4,62. Dasselbe ist inaktiv. Außerdem gelang es den genannten Forschern ein Jodhydrat des sauerstoffhaltigen Körpers herzustellen. Nach A. Faust und Homeyer (Berl. Ber. 7, 1874, S. 1429) siedet rektifiziertes Wurmsamenöl bei 173 bis 174° und besitzt $D = 0{,}913$ bei 20°; es besteht aus einem Kohlenwasserstoff mit 75,69 Prozent C und 11,72 Prozent H, der wahrscheinlich mit Cymol $C_{10}H_{14}$ identisch ist; es findet sich aber kein Terpen $C_{10}H_{16}$ im Wurmsamenöl. Dagegen bestätigen C. Hell und H. Stürcke (Berl. Ber. 17, 1884, S. 1970), daß Wurmsamenöl in der Hauptsache aus einem Körper $C_{10}H_{18}O$ besteht und daß $P_2O_5$ hieraus ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das Cinen liefert. Letzteres wird durch Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Cymol $C_{10}H_{14}$ umgewandelt. Diejenige Untersuchung endlich, welche Klarheit über die Zusammensetzung des Wurmsamenöles geliefert hat, rührt von O. Wallach und W. Braß her (Liebigs Annalen 225, 1884, S. 291). Ueber dieselben ist bereits zum größten Teile früher (S. 91) berichtet worden. Das Oel ergab unter 180° eine ganz geringe Menge eines nach Aceton riechenden Vorlaufs, der Silbernitrat reduzierte. Die Hauptmasse des Oeles zeigte nach der Rektifikation der Fraktionen den Siedepunkt 176 bis 178° und $D = 0{,}92067$ bei 16° und besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Durch die schon früher geschilderte Methode des Einleitens von HCl unter Abkühlung konnte reines Cineol $C_{10}H_{18}O$ daraus gewonnen werden. Aus den höheren Fraktionen wurde ein bei 217° siedender Anteil ausgewählt, dessen Analyse zu der Formel $C_{15}H_{26}O_2$ führte. Somit enthält die Hauptfraktion Cineol und wahr-

scheinlich einen sehr ähnlich siedenden Kohlenwasserstoff; die höher siedenden Anteile dagegen enthalten noch einen kohlenstoffärmeren, sauerstoffreicheren Körper als Cineol. Ueber die Eigenschaften des Cineols ist schon früher berichtet worden; hier sei nur nochmals hervorgehoben, daß dasselbe unter dem Einflusse verschiedener Reagentien Cinen $C_{10}H_{16}$ = Dipenten liefert.

Somit besteht das Wurmsamenöl in der Hauptsache aus Cineol $C_{10}H_{18}O$, dem ein Terpen und eine sauerstoffreichere Verbindung, vielleicht auch Verbindungen der Propionsäure oder Aceton beigemischt sind.

Verwendung. Das Wurmsamenöl findet nur medizinische Anwendung und auch diese nur in seltenen Fällen. An der wurmwidrigen Wirkung des Wurmsamens ist es nicht oder nur in untergeordnetem Maße beteiligt. In größeren Mengen innerlich genommen wirkt es energisch giftig (Husemann).

## 164. Das Beifußöl.

Kraut wie Wurzel des Beifußes (Artemisia vulgaris L.), der bei uns häufig wild wächst, enthalten ätherisches Oel. In den Wurzeln ist es nur die Rindenschicht, welche Oel hält und im getrockneten pulverisierten Zustande offizinell ist (Radix Artemisiae); bei dem Kraut ist alles zur Gewinnung des Oeles zu verwenden (Seubert). Das Beifußwurzelöl ist blaß grünlichgelb, butterartig, von durchdringendem Geruche und bitterlich brennendem, hinterher kühlendem Geschmack. Es reagiert neutral (Husemann). Die Ausbeute aus Kraut beträgt 0,04 und aus Wurzeln 0,1 Prozent. Schimmel & Komp. stellen aus Kraut, wie Wurzel von Artemisia abrotanum ätherisches Oel her, über dessen Eigenschaften nähere Angaben fehlen. Ebenso erzeugt genannte Firma aus dem Kraute von Artemisia glacialis Luc. das Alpenbeifußöl. Die Ausbeute hiervon beträgt 0,25 Prozent; das Oel besitzt D = 0,964 und siedet zwischen 195 und 210°. Es besitzt einen kräftig aromatischen Geruch und eignet sich zu besseren Sorten von Benediktiner- oder Chartreuselikör (Chemiker Zeitung 11, 1887, S. 451. — 13, 1889, S. 452).

## 165. Das Esdragonöl.

Der Esdragon (auch Estragon) (Artemisia Dracunculus L., Familie der Kompositen) stammt aus Südeuropa oder Sibirien und ist ein bekanntes, auch medizinisch gebrauchtes Küchengewächs, welches sich häufig in unseren Gärten vorfindet. Das Kraut riecht anisartig und schmeckt gewürzhaft, etwas kühlend (Seubert). Durch Destillation des Krautes, insbesondere der Blätter, mit Wasserdämpfen erhält man ein hellgelblichgrünes Oel von eigentümlichem Geruche und mild aromatischem Geschmacke, welches D = 0,94 bis 0,95 besitzt und bei 200 bis 206° siedet. Es löst sich leicht in Weingeist von 90 Prozent und gleicht in chemischer Beziehung dem Anisöle. Nach Laurent (Liebigs Annalen 44, 1842, S. 313) bildet der bei 206° übergehende Anteil eine farblose Flüssigkeit mit D = 0,945 bei 15°, welche sich mit Aether mischt und im gleichen Volumen Alkohol löst. An der Luft ist die Fraktion beständig und wird durch Aetzkali nicht verändert, während rauchende Schwefelsäure sie verharzt. Die Formel des Esdragonöles ist $C_{32}H_{42}O_3$. Wird Esdragonöl mit wenig Wasser erwärmt, und dann mit 3 Teilen Salpetersäure versetzt, so entsteht schließlich eine braune, harzige etwas krystallinische Masse, welche sich in siedender Ammoniaklösung mit rotbrauner Farbe auflöst. Diese Lösung enthält drei Säuren, nämlich die farb- und geruchlose, bei 175° schmelzende Dragonsäure $C_{32}H_{32}O_{12}$, welche sublimierbar, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich ist; weiter die Nitrodragonesinsäure, deren Formel $C_{32}H_{30}O_{14}N_2$ ist und die glatte, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 185° bildet; endlich die Nitrodragonesinsäure $C_{32}H_{28}O_{20}N_4$, welche bei 175 bis 180° schmilzt. Die Dragonsäure ist nach Ch. Gerhardt (Lehrbuch der organischen Chemie 1855, 3. Bd., S. 392) nichts anderes als Anissäure, nämlich

$C_{32}H_{32}O_{12} = 4C_8H_8O_3$; Anissäure ist aber Methylparaoxybenzoësäure. Diese Säure ist durch Oxydation aus einem Bestandteile des Esdragonöls entstanden, nach Gerhardt aus Anethol $C_{10}H_{12}O = C_6H_4C_3H_5OCH_3$ (Allylphenolmethyläther), welches also den Hauptbestandteil des Estragonöles bildet. Außerdem enthält das Oel noch eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes, der flüchtiger als Anethol ist und unter 206° übergeht. Das Esdragonöl wird durch Einleiten von Chlor unter Erwärmung in ein dickes Oel umgewandelt, aus dem man Dragonylchlorür $C_{32}H_{32}Cl_{14}O_3$ (Laurent) oder $C_{20}H_{20}Cl_8O_2$ (Gerhardt), eine terpentinartige Masse isolieren kann; dieselbe liefert bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Chlorodragonyl $C_{32}H_{30}Cl_{12}O_2$ (Laurent), eine dicke ölige Flüssigkeit.

## 166. Das Wermutöl.

Oleum Absynthii. Essence d'absynthe. Wormwood oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Wermutpflanze (Artemisia Absynthium L., Familie der Kompositen) ist eine im mittleren Europa einheimische, gewürzhaft bittere Arzneipflanze, welche auf trocknen Triften wild wächst und bei uns häufig in Gärten angepflanzt wird. Das Kraut besitzt einen herb gewürzhaften Geruch und aromatisch scharfen, sehr bitteren Geschmack. Sein wesentlicher Bestandteil ist ein Bitterstoff, das Absynthiin $C_{40}H_{56}O_8 + H_2O$; außerdem enthält es ein ätherisches Oel. Das Kraut dient als verdauungsstärkendes und wurmwidriges Mittel. Auch verschiedene Varietäten des Wermuts, welche auf den Alpen wachsen, namentlich A. Mutellina Vill., A. glacialis L. und A. Spicata Wulf., deren Kraut Genipkraut genannt wird, enthalten aromatische Bestandteile, sind aber weniger bitter, als eigentlicher Wermut, und dienen hauptsächlich zur Darstellung des Likörs Extrait d'Absynthe (Seubert). Zur Gewinnung des Oels benutzt man am besten die blühende Pflanze frisch; wird trockenes Kraut verwendet, so muß man dasselbe erst einige Stunden angefeuchtet liegen lassen, ehe man zur Destillation vorschreitet. Die Durchschnittsausbeute beträgt nach Maier 0,87 Prozent, während von Schimmel & Komp. nur 0,3 bis 0,4 Prozent angeführt wird. Am ölreichsten sind die Blätter, welche ein dünnflüssiges Oel liefern, während das Oel aus Blumen und Samen dickflüssig ausfällt. Im Norden gewachsener Wermut ist ölreicher, als aus dem Süden stammendes Kraut. Im Handel gelten französisches und amerikanisches Oel für die besten Sorten; letzteres beherrscht den Markt.

Physikalische Eigenschaften. Das Wermutöl aus frischem Kraut ist dunkelgrün, das aus trocknem gelbgrünlich bis gelbbraun gefärbt; doch wird jedes Wermutöl mit dem Alter undurchsichtig, dunkelbraun und etwas zähe, während frisches Oel dünnflüssig ist. Der Geruch ist kräftig, etwas widrig nach der Pflanze, der Geschmack unangenehm bitter und kratzend. Die Dichte liegt zwischen 0,877 und 0,94, wobei dem Oele aus Blumen und Samen das höhere spezifische Gewicht zukommt. Es siedet in der Hauptsache zwischen 180 und 205°, wobei es sich mehr und mehr färbt und schließlich auch gefärbte Destillate liefert; dies gilt auch für Destillation in einem neutralen Gase. Das Oel reagiert neutral, ist rechtsdrehend und löst sich leicht in Weingeist.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Nach F. Leblanc (1849) läßt sich das Wermutöl durch mehrfache Rektifikation über gebrannten Kalk entfärben und reinigen. Man erhält so ein farbloses, gegen

205° siedendes Oel mit D = 0,973 bei 24° und $[\alpha]_D = +20{,}67°$. Die Zusammensetzung des Oeles entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$. Durch Alkalilösungen wird es nicht verändert, von Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Salpetersäure heftig angegriffen. Wird das bei 205° siedende Oel mehrfach über $P_2O_5$ destilliert, so entsteht Cymol $C_{10}H_{14}$. (Gerhardt, Maier). Auch Cahours gab dem Oele die Formel $C_{10}H_{16}O$. J. H. Gladstone (Jahresb. d. Chemie f. 1863, S. 545) fand außer dieser Kampherart einen Kohlenwasserstoff und ferner Cöruleïn (blaues Oel). Er bezeichnet die Kampherart als Absynthol (Jahresbericht der Chemie für 1872, S. 813), welcher Körper mit dem Citronellol Aehnlichkeit besitzt; seine Dichte ist 0,92 bei 20°, sein Siedepunkt 217° und seine Zirkularpolarisation + 134. Die Untersuchungen Schwanerts können als Bestätigung der Angaben von Leblanc gelten, während Gladstones Forschungsergebnisse durch F. Beilstein und A. Kupffer als völlig richtige nachgewiesen wurden (Liebigs Annalen 170, 1873, S. 290). Unter 160° geht aus Wermutöl ein Terpen $C_{10}H_{16}$ über; der Hauptanteil des Oeles siedet aber bei 195° und besteht aus Absynthol $C_{10}H_{16}O$. Die chemischen Reaktionen des letzteren lassen deutlich erkennen, daß Absynthol offenbar kein Isomeres im engeren Sinne von gewöhnlichem Kampher ist, sondern zu einer anderen Gruppe von Körpern gehört. — Was bei 270 bis 300° aus dem Wermutöl übergeht, bildet prächtig indigblaue Dämpfe; später werden die Dämpfe violett, schließlich wieder farblos. Der Destillationsrückstand wird durch einen dunklen Teer gebildet. Sämtliche Fraktionen über 270° reagierten stark sauer; sie waren auch nach dem Waschen mit Lauge und dem Trocknen über Chlorcalcium nicht konstant zusammengesetzt, sondern lagen in ihrer Zusammensetzung zwischen 75,6 Prozent C; 11,2 Prozent H; 13,2 Prozent O (Anteil 198 bis 201°) und 86,3 Prozent C; 11,3 Prozent H; 2,4 Prozent (Anteil 270 bis 300°); die höher siedenden Fraktionen waren wieder kohlenstoffärmer. Auf die Fraktion 210 bis 255° paßt ziemlich gut die Formel von Piesse für Azulen: $C_{16}H_{26}O$. Im allgemeinen ist anzunehmen, daß das „blaue Oel" ein Gemisch verschiedener Stoffe ist, wahrscheinlich — der Ansicht Kachlers entsprechend — ein Gemisch eines hochsiedenden Terpens mit einem polymeren Kampher $(C_{10}H_{16}O)_3$ (vergleiche unter Kamillenöl, S. 413). — Endlich haben Beilstein und Kupffer die Säure des Wermutöles als Essigsäure $C_2H_4O_2$ erkannt. — A. Wright gibt den Siedepunkt des Absinthols zu 200 bis 201° an; er fand außerdem im Wermutöle ein bei 150° siedendes Terpen und einen bei 170 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff auf (Husemann). —

Das Wermutöl besteht also aus vorwiegend Absynthol $C_{10}H_{16}O$ (Siedepunkt 195 bis 201°) gemischt mit wenig Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedepunkt 150°) und Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 170 bis 180°), sowie blauem Oele.

Bezüglich des chemischen Verhaltens von Wermutöl ist noch die Einwirkung von Jod hervorzuheben. Dasselbe löst sich in frischem Oele zu einer dicken grünen, später dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne es beträchtlich zu erwärmen. Ist dagegen das Oel einige Tage mit Luft in Berührung gewesen, so wird das Jod unter explosionsartiger Reaktion und Erhitzung aufgenommen, wobei ein zäher grüner Rückstand entsteht.

Verfälschungen, Verwendung. Das Wermutöl wird mit Alkohol, Kopaivabalsamöl und Terpentinöl verfälscht. Ein solches Oel wird leicht hellgelb und verharzt schnell; es zeigt auch veränderten Geruch. Früher wurde eine Art Wermutöl in der Weise erzeugt, daß über mit dem fast reifen Samen versehenes Wermutkraut Terpentinöl destilliert wurde. — Das Wermutöl wirkt tonisch und erregend auf die Verdauungsorgane und wird in diesem Sinne sowohl innerlich wie als Einreibung äußerlich angewendet. Es ist ferner ein Bestandteil des bekannten Absynthlikörs. Aber es ist auch ein intensives und gefährliches Gift. Die bei Absynthtrinkern vorkommenden epileptischen Anfälle sind auf das Wermutöl zurückzuführen. Nach Laborde erlag ein Meerschweinchen auf Injektion von 1 g des Oels hin unter ununterbrochenen konvulsivischen Zuckungen schon in 40 Minuten der

Einwirkung des Oels. Allerdings ist angeblich eine algerische Sorte Wermutöl nicht giftig; doch kann man im ganzen der französischen Regierung nur Recht geben, wenn sie durch ein Einfuhrverbot dem Verbrauche des Wermutöls zu Genußzwecken entgegengetreten ist; zu letzterem Zwecke sollte das Oel überhaupt nicht zugelassen werden (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1326. — 11, 1887, S. 451. — Bericht April 1890, S. 43).

## 167. Das Schafgarbenöl.

Die gewöhnliche Schafgarbe (Achillea Millefolium L., Familie der Kompositen) ist eine bekannte, überall an Rainen wachsenden Pflanze, deren Kraut einen gewürzhaften Geruch und herb bitterlichen Geschmack besitzt. Die bitter schmeckenden und eigentümlich aromatisch riechenden Blüten enthalten einen Bitterstoff und ein ätherisches Oel; beide kommen in geringerem Betrage auch in den Blättern vor. Einige andere Schafgarbenarten wachsen in den Alpen, so A. moschata Wlff. und A. atrata L., deren kräftig gewürzhaftes Kraut einen Bestandteil des sog. Schweizerthees bildet und mitunter auch als Genipkraut in den Handel kommt (siehe Wermut). Aus der Achillea moschata der Alpen wird der Ivalikör bereitet; diese Pflanze heißt nämlich auf Romanisch „Iva". Ebenso kann man aus Achillea nobilis L. und aus Achillea ageratum L. ätherische Oele erhalten, welche nicht ganz gleichartig in ihren Eigenschaften sind und daher eine gesonderte Besprechung finden müssen (Seubert).

Gewöhnliches Schafgarbenöl, von Achillea Millefolium L. Frische Blumen liefern im Mittel 0,147 Prozent, getrocknete 0,19 Prozent und trockenes Kraut ergibt 0,09, nach Schimmel & Komp. aber 0,8 Prozent Oel. Die Farbe des Oeles scheint vom Standpunkt der Pflanze abzuhängen und schwankt zwischen gelb, grün und blau. Altes Oel sieht gelb oder braun aus. Das Oel hat einen schafgarbenähnlichen, durchdringenden Geruch und gewürzhaft kampherartigen Geschmack. Es ist dickflüssig, in der Kälte butterartig und zur Verharzung geneigt. Frisches Oel reagiert neutral, altes sauer. Seine Dichte wird zu 0,85 bis 0,92 angeführt. In Alkohol ist es leicht, in Wasser etwas löslich. Jod wird unter Erhitzung aufgenommen; Salpetersäure färbt das Oel rötlichbraun und verharzt es in der Wärme; Schwefelsäure färbt rötlichbraun und verdickt das Oel in der Wärme. Das Schafgarbenöl soll nervenstärkend, tonisch und gelinde reizend wirken; bei Magenschwäche und Krämpfen fand es mitunter Anwendungen. Es soll mit Citronen- und Kopaivabalsamöl verfälscht werden (Maier). Andererseits dient nach Weppen und Lüders das Oel zum Verfälschen von Kamillenöl.

Edelschafgarbenöl, von Achillea nobilis L. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitte 0,25 Prozent. Das Oel ist blaßgelb, dickflüssig, von kräftigem angenehmem Geruche und kampherartigem Geschmack; es besitzt die Dichte 0,97 bis 0,983 (Husemann).

Ivaöl, von Achillea moschata D.C. Ein bläulichgrünes Oel von durchdringendem Geruche und pfefferminzartigem Geschmack. Seine Dichte ist 0,934 bei 15°; es siedet zwischen 170 und 260°. Sein Hauptbestandteil ist nach v. Planta das Ivaol $C_{12}H_{20}O$, welches bei 170 bis 210° siedet. Außerdem enthält es ein Harz (Husemann).

Oel von Achillea ageratum L. Die Pflanze wird im nördlichen Italien vielfach in Gärten angetroffen, wo man sie ihrer schönen gelben Blüten wegen zieht. Reibt man die Pflanze zwischen den Händen, so verbreitet sich ein aromatischer Kamphergeruch. Vor und während der Blüte liefert sie bei Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, über welches S. de Luca Mitteilungen gemacht hat (Ann. Chim. Phys. [5] 4, 1875, p 132). Am ölreichsten ist die Pflanze kurz vor der Blüte; später wird die Menge geringer und das Oel harzreicher und schwerer flüchtig. Die Dichte des Oeles beträgt 0,849 bei 24°. Das erste Destillat geht bei 165 bis 170°, ein zweites bei 180 bis 182° über. Diese zweite Fraktion entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{26}H_{44}O_3$. Die erste Fraktion ist noch bei —18° flüssig; durch Chlor wird sie unter Erwärmung rötlich gefärbt und

nimmt einen kopalähnlichen Geruch an; Brom wirkt noch energischer auf die Fraktion ein. Das Oel ist luftbeständig, wird aber durch saures schwefligsaures Natrium getrübt.

Schafgarbenwurzelöl, aus der Wurzel von Achillea Millefolium L. durch Bley dargestellt. Die Ausbeute beträgt nur 0,032 Prozent. Das Oel ist schwachgelblich und besitzt einen unangenehmen baldrianähnlichen Geruch (Husemann).

## 168. Das Erigeronöl.

Die kanadische Dürrwurzel (Erigeron canadense L., Familie der Kompositen) ist ein Unkraut, welches insbesondere die Pfefferminzpflanzungen belästigt, aber auch mit Getreide zu uns verschleppt worden ist (Seubert). Das reine Erigeronöl besitzt nach F. Power (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 1294) $D = 0{,}8498$, ist farblos und neutral, von angenehmem Geruch und siedet bei 176°. Es ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Letztere Angabe hatten schon F. Beilstein und E. Wiegand gemacht (Berl. Ber. 15, 1882, S. 2854), welche dem bei 176° siedenden Terpen die Dichte 0,8468 bei 18° zuschreiben. Das Terpen bildet ein bei 47 bis 48° schmelzendes krystallisiertes Dichlorhydrat; das Terpen ist also wohl als Limonen anzusehen, was O. Wallach bestätigt (Liebigs Annalen 227, 1885, S. 292). Letzterer stellte aus dem Terpen auch das bei 104 bis 105° schmelzende Tetrabromid her. Nach A. Todd (Chemik. Ztg. 11, 1887, Rep. S. 191) ist das Erigeronöl linksdrehend, im rektifizierten Zustande dagegen fast inaktiv. Die ersten Fraktionen sind rechtsdrehend. Das rektifizierte, harzfreie Oel besitzt $D = 0{,}855$ bis 0,865. Es beginnt bei 172,5° zu sieden und läßt bis 175° wenigstens 5 Prozent abdestillieren. Wird Erigeronöl im Dampfstrome destilliert, so hinterbleibt ein dunkelrötlichbraunes Harz, während das Destillat völlig farblos ist. — Das Erigeronöl wird in Nordamerika als blutstillendes Mittel benutzt.

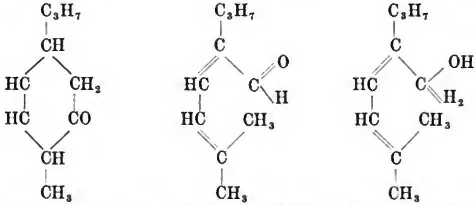
## 169. Das Rainfarnöl.

Die Rainfarnpflanze (Tanacetum vulgare L.) ist ein starkriechendes einheimisches Gewächs, welches früher als „Wurmkraut" medizinische Anwendung fand. Der Geschmack des Krautes ist widerlich bitter. Nach O. Leppig enthalten die Blumen der Pflanze 1,49 Prozent, das Kraut dagegen nur 0,66 Prozent ätherisches Oel. Die frischen Blumen liefern mehr Oel, als die frischen Blätter; frische Pflanzen mehr als getrocknete; dem Norden entstammendes Rainfarnkraut mehr als im Süden gewachsenes. Die Ausbeute bei Destillation des frischen blühenden Krautes mit Wasser beträgt 0,104 bis 0,416, nach Schimmel & Komp. 0,15 Prozent.

Das Rainfarnöl ist nach G. Bruylants eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, welche in Luft und Licht braun wird. Der Geruch ist stark und erinnert an Kampher. Die Dichte beträgt 0,923 bei 15°; das Oel destilliert zwischen 192 und 280° zu 90 Prozent ab, während etwa 10 Prozent einer harzähnlichen Masse im Rückstand bleiben. Ist die Pflanze auf feuchtem Boden gewachsen, so zeigt das Oel nach Maier auch wohl grünliche Farbe; der Geruch ist durchdringend und widerlich, der Geschmack bitter scharf und brennend. Das Oel reagiert schwach sauer und ist in Alkohol leicht löslich. Die älteren Angaben über die Dichte schwanken zwischen 0,918 und 0,94.

Die erste Mitteilung über die chemische Natur des Rainfarnöles rührt von J. Persoz her (Journ. f. prakt. Chemie 25, 1842, S. 55. 60). Derselbe oxydierte das Oel mit Chromsäure und erhielt hierbei eine nicht unbedeutende Menge von gewöhnlichem Kampher. Ob derselbe schon im Oele enthalten oder durch Oxydation entstanden sei, blieb unentschieden. Die Untersuchung von Vohl führte auch nur zur Bestätigung der von Persoz gemachten Angaben. Erst G. Bruylants stellte die Zusammensetzung des Rainfarnöles fest (Berl. Ber. 11, 1878, S. 449). Durch Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von $NaHSO_3$ und Ausfällen mit Alkohol erhielt er eine krystallinische Ausscheidung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NaSO_3$. Wurde dieselbe mit verdünnter Sodalösung erhitzt, so ging ein farbloses Oel über, welches nur schwach nach Rainfarnkraut roch, $D = 0{,}918$ bei 4° besaß, bei $-15°$ noch flüssig blieb und bei 195 bis 196° kochte. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{16}O$ und die Substanz erhielt den Namen Tanacetyl-

hydrür. Sie zeigte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kamphers, verband sich jedoch direkt mit Wasserstoff und mit saurem Natriumsulfid, und verhielt sich gegen Silbernitratlösung aldehydartig. Dieser Unterschied ist durch folgende Konstitutionsformeln zu charakterisieren:



Kampher (Keton) $C_{10}H_{16}O$. — Tanacetylhydrür (Aldehyd) $C_{10}H_{16}O$. — Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Nach Ausscheidung der Natriumsulfidverbindung läßt sich aus dem flüssigen Anteil ein Oel gewinnen, welches bei 170° zu sieden beginnt und bis 230° abdestilliert. Hieraus wurde eine Fraktion 155 bis 160° isoliert, welche ein Terpen $C_{10}H_{16}$ enthielt. Der Fraktion von 203 bis 205° kommt dagegen die Formel $C_{10}H_{18}O$ zu: sie ist Tanacetylalkohol, dessen Formel bereits oben gegeben ist. Durch Oxydation mit Chromsäure geht dieser Alkohol in gewöhnlichen Kampher über; bei Destillation über $P_2O_5$ liefert der Alkohol ein bei 160 bis 165° siedendes Terpen. Sonach hat Bruylants im Rainfarnöl 1 Prozent Terpen, 70 Prozent Tanacetylhydrür und 26 Prozent Tanacetylalkohol aufgefunden. Nach F. D. Dodge gehören Tanacetol und Tanacetylalkohol in dieselbe Gruppe, wie Citronellaldehyd, Geraniol u. s. w. (Chemik. Ztg. 15, 1891, Rep. S. 5). Weiter kommt nach O. Leppig (Berl. Ber. 15, 1882, S. 1088) im blühenden Kraute der Rainfarnpflanze außer anderen im Pflanzenreiche verbreiteten Säuren Aepfelsäure, sowie ein Gerbstoff und der Bitterstoff Tanacetin vor. Die Aepfelsäure ist vielleicht an der mehrfach gefundenen sauren Reaktion des Oeles schuld. Endlich sei erwähnt, daß Roscoe (II. S. 1198) das Tanacetylhydrür nach Analogie anderer Fälle mit dem Namen Tanacetol belegt. — Das Rainfarnöl wirkt nach H. Peyraud (Compt. rend. 105, 1887, p. 525) giftig, und zwar teils ähnlich wie Strychnin, teils wie Kampher und Wermutöl. Es ruft Epilepsie, Krämpfe und Erscheinungen hervor, welche an Wuterkrankungen erinnern; Peyraud nennt diesen Zustand „Tanacetwut“. Nach weiteren Angaben des genannten Gelehrten wäre das Oel als Gegengift der Hundswut verwendbar. Sonst scheint es hauptsächlich in der Form von Eau de Tanaisie kosmetischen Zwecken zu dienen (Schimmel & Komp., Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547, 1396). Nach Beck führen 1½ Theelöffel des Oeles beim Menschen unter Umständen den Tod herbei, und zwar schon nach 2 Stunden. Das Oel wurde in Deutschland innerlich, als Einreibung oder als Klystier gegen Spul- und Madenwürmer angewendet (Husemann). Erwähnt sei, daß Tanacetum balsamita L., eine minzartig riechende Pflanze, gleichfalls flüchtiges Oel enthält.

## 170. Das Wohlverleih- oder Arnikaöl.

Oleum Arnicae. Essence d'Arnica. Arnica oil.

Abstammung, Gewinnung. Die Arnikapflanze, auch Wohlverleih oder Fallkraut genannt (Arnica montana L., Familie der Kompositen) ist eine bekannte Arzneipflanze, die namentlich auf Gebirgswiesen wächst und von der Wurzeln und Blüten offizinell sind. Die Wurzel riecht unangenehm gewürzhaft, etwas dumpfig und schmeckt scharf und bitterlich; sie enthält ätherisches Oel und den Bitterstoff Arnicin $C_{20}H_{30}O_4$. Die Arnikablüten schmecken scharf und bitter und besitzen einen eigentümlichen nicht unangenehmen Geruch; sie sind noch reicher an Arnicin, als die Wurzeln, und enthalten gleichfalls ein ätherisches Oel. Uebrigens sollen zu medizinischen

Zwecken nur die von Hüllkelch und Blütenboden befreiten Blüten verwendet werden, weil im Blütenboden meist die Larven der Arnikabohrfliege wohnen, welche man früher für schädlich hielt. Die Tinctura Arnicae des deutschen Arzneibuchs ist ein weingeistiger Auszug der Blüten (1 Teil Blüten, 10 Teile verdünnten Weingeist) (Seubert). Behufs Gewinnung des Oels werden die Wurzeln oder Blumen der Pflanze zuerst längere Zeit mit Wasser angefeuchtet liegen gelassen und dann mit Wasser oder Dämpfen destilliert. Die Wurzeln geben 0,4 bis 1,5 Prozent Oel je nach dem Alter, und zwar ist der Oelertrag aus im Herbste gesammelten Wurzeln am besten. Aus frischen Blumen erhält man 0,028 Prozent, aus trocknen 0,007 Prozent ätherisches Oel.

Physikalische Eigenschaften. Wir müssen hier zwischen dem Oele aus Blüten und aus Wurzeln unterscheiden. Das Arnikablütenöl ist blau, bläulichgrün, grün oder gewöhnlich gelblich gefärbt, wird aber mit dem Alter braun. Es besitzt einen starken, gewürzhaften Geruch und Geschmack, etwas an Kamillenöl erinnernd. Seine Dichte ist 0,9 und ist dickflüssig, ja butterartig. In Alkohol ist es sehr schwer löslich (erst in 16 bis 20 Teilen absoluten Alkohol oder in 100 Teilen Spiritus von D = 0,85). Das frische Oel ist neutral, älteres reagiert schwach sauer. Das Arnikawurzelöl, das gewöhnliche Oel des Handels, ist gelb, ganz schwach grünlich, und wird mit dem Alter etwas dunkler. Es besitzt starken Geruch nach der Arnikawurzel und scharf gewürzhaften Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und nur wenig dickflüssig. Das Arnikaöl besitzt Dichten zwischen 0,987 und 1,0087; Oel aus frischer Wurzel zeigte D = 0,9997 bei 18°; solches aus trockner Wurzel 1,0 bei 10 bis 12°, 0,9975 bei 16°, 1,0087 bei 0° (Siegel). Arnikawurzelöl reagiert neutral.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften. Ausführliche chemische Untersuchungen sind nur mit dem Arnikawurzelöl angestellt worden.

G. F. Walz beobachtete, daß das wässerige Destillat von Darstellung des Oeles sauer reagierte, und zwar wegen eines Gehaltes an Kapronsäure $C_5H_{11}COOH$ und Kaprylsäure $C_7H_{15}COOH$. Das ätherische Oel dagegen besteht nach ihm aus Kapronsäurekaprylester $C_5H_{11}COOC_8H_{13} = C_{12}H_{24}O_2$. O. Sigel nahm die Untersuchung des Arnikawassers, wie man das wässerige Destillat nennt, und des Arnikawurzelöles wieder auf (Liebigs Annalen 170, 1873, S. 345). Er fand im Arnikawasser Isobuttersäure $C_3H_7COOH$ und sehr geringe Mengen Ameisensäure HCOOH und Angelikasäure $C_4H_7COOH$. Namentlich das Wasser von der Destillation alter Wurzeln war säurereich; wahrscheinlich enthält also die Wurzel die Säuren nicht im freien Zustande, sondern in Form von Estern, welche sich erst beim Lagern der Wurzel in Luft unter Freimachung der Säure zersetzen. Die Untersuchung des ätherischen Oeles bestätigte diese Vermutung. Das Oel begann bei 214° zu sieden, ging zum größten Teile zwischen 239 und 245° über und hinterließ bei 263° noch eine braune harzige Masse. Die erste und die letzte Fraktion reagierten stark sauer, daß Oel neutral. Es mußte also bei der Destillation Zersetzung des Oeles eingetreten sein. Da die einzelnen Fraktionen keinen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung zeigten, vermutlich aber Ester vorlagen, wurde das Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, wobei Lösung, später Braunfärbung eintraten, und das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, wobei sich ein Oel ausschied. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug enthielt Phlorol $C_8H_{10}O$, während in der sauren wässerigen Flüssigkeit Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ enthalten war. Die ölige Flüssigkeit, welche sich beim Verdünnen aus dem Verseifungsprodukte abgeschieden hatte, zeigte im rektifizierten Zustande den Siedepunkt 224 bis 245°; die Hauptmasse ging bei 230 bis 240° über. Es wurden zwei Anteile isoliert (230 bis 235° und 240 bis 245°) deren Analyse allein keinen sicheren Anhalt für ihre Natur gab. Dagegen lieferte die Oxydation dieser Flüssigkeiten mit Chromsäure Thymochinon

$C_{10}H_{12}O_2$, woraus folgt, daß sie einen thymolartigen Körper oder einen Ester des Thymols enthalten müssen. Es wurden nun die genannten Fraktionen in zugeschmolzener Röhre mit Jodwasserstoffsäure 12 Stunden lang auf 120 bis 125° erhitzt. Nach dieser Zeit wurden die Röhren geöffnet und der flüssige Teil abdestilliert; er bestand aus Jodmethyl. Die Hauptmasse des Röhreninhaltes bestand aber aus einem weißen krystallinischen Körper im Gemische mit einer braunschwarzen Masse. Wasserdampf trieb daraus ein gelbes Oel ab, welches ein Phlorol $C_8H_{10}O$ zu sein scheint. In der Retorte blieb eine flüssige und eine harzartige Masse zurück, welche durch Filtration getrennt wurden. Aus dem Filtrate krystallisierte beim Erkalten Thymohydrochinon $C_{10}H_{14}O_2$ aus.

Das Arnikawurzelöl enthält sonach etwa 20 Prozent Isobuttersäurephlorylester $C_3H_7COOC_8H_9$ und 80 Prozent Thymohydrochinonmethyläther $C_{10}H_{12}(OCH_3)_2$, vermischt mit wenig Phlorolmethyläther $C_8H_9OCH_3$. Hierzu ist noch zu bemerken, daß Thymohydrochinon der Formel $C_3H_7C_6H_2(OH)_2CH_3$ entspricht, der Hauptbestandteil des Arnikaöls also $C_3H_7C_6H_2(OCH_3)_2CH_3$ oder Dimethylthymohydrochinon ist. Ferner ist das gewöhnliche Phlorol identisch mit $\beta$-Aethylphenol $C_8H_4C_2H_5OH$; da nun Thymol zur Metareihe gehört und ein Abkömmling desselben im Arnikaöle vorkommt, ist es möglich, daß das Phlorol des Arnikaöls ebenfalls Metaäthylphenol wäre (Roscoe II, S. 789).

Von chemischen Reaktionen, welche zur Unterscheidung des Wurzel- und des Blütenöles dienen könnte, sei (nach Maier) die Einwirkung der Salpetersäure genannt, welche das Blütenöl beim Erwärmen in ein rötlichgelbes Harz verwandelt, das Wurzelöl dagegen unter Gasentwickelung grasgrün färben soll.

Verwendung. Das Arnikaöl ist neuerdings begehrter gewesen; es dient vorwiegend medizinischen Zwecken. Die Auszüge der Arnikapflanze dienen gegen Lähmungen und Schwächezustände des Nervensystems, als erregende und schweißtreibende Mittel, auch als Heilmittel bei Quetschungen, Hautschürfungen u. s. w. Aehnliche Benutzung dürfte auch das Oel finden.

## 171. Das Alantöl.

Die Alantwurzel ist die dicke fleischige Wurzel des echten Alants (Inula Helenium L., Komposite) einer im südlichen Europa heimischen, bei uns kultivierten Pflanze. Die Wurzel kommt getrocknet und in Stücke geschnitten in den Handel. Sie besitzt einen gewürzhaften Geruch und bitterlich scharfen, lang anhaltenden Geschmack (Seubert). Die Wurzel enthält einen stärkemehlartigen Körper, Inulin genannt, $C_6H_{10}O_5$, ferner den Alantkampher oder das Helenin $C_6H_8O$ oder $C_6H_{10}O$, endlich ätherisches Oel wovon sie 0,6 Prozent liefert. Da der Alantkampher der wesentliche und wirksame Bestandteil der Wurzel ist, so wird das Oel mehr als Nebenprodukt der Gewinnung von Helenin erhalten. Behufs Gewinnung des Alantöles (Essence d'année; elecampane oil) verarbeitet man am besten im Herbste gesammelte Wurzeln im frischen Zustande, welche man zerschneidet und mit Wasserdämpfen destilliert. Trockne Wurzeln muß man gröblich pulvern und erst 12 bis 18 Stunden angefeuchtet liegen lassen, ehe man zur Destillation vorschreitet. Das Destillat bildet nach J. Kallen (Berl. Ber. 9, 1876, S. 154) eine weiße Krystallmasse, aus einem flüssigen und einem festen Anteil gemischt. Preßt man die Masse ab, so wird der flüssige Anteil vom Filterpapier aufgesaugt und kann durch Destillation des Papiers mit Wasser ziemlich rein erhalten werden. Das Destillat bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geschmack und pfefferminzähnlichem Geruch, welche bei 200° siedet. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher Körper Alantol genannt wird. Das Alantol liefert bei Destillation über Phosphorpentoxyd einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, also ein Cymol. — Der beim Abpressen des Alantols hinterbleibende feste Anteil bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose prismatische Nadeln von schwachem

Geruch und Geschmack, welche bei 66° schmelzen, bei 275° sieden (allerdings unter teilweiser Zersetzung) und schon bei gelindem Erwärmen sublimieren. Die Substanz besitzt die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ und ist Alantsäureanhydrid. Wird sie mit verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht alantsaures Kalium. Die Alantsäure hat die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ und ist eine zweiatomige einbasische Säure, vielleicht $C_{14}H_{20}$ (OH) COOH. Sie bildet feine Nadeln, welche in kochendem Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 90 bis 91° schmelzen, wobei sie sich in das Anhydrid verwandeln.

Wird Alantwurzel mit Alkohol extrahiert und der Auszug mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine krystallinische, bei 72° schmelzende Substanz ab, welche ein Gemisch aus Helenin $C_6H_8O$, Alantol $C_{10}H_{16}O$ und Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ ist. Das Gemisch dieser beiden Substanzen wurde früher selbst Helenin oder Alantkampher genannt. Der Gehalt an Alantol ist in diesem Gemisch unbedeutend. Nach Schimmel & Komp. besteht Helenin aus Alantsäureanhydrid, schmilzt bei 66° und wurde mit Erfolg gegen Cholera angewendet.

Nach Schimmel & Komp. ist das Alantol $C_{20}H_{32}O$ (?) eine aromatische, linksdrehende Flüssigkeit, welche bei 200° siedet, sich nach einer gewissen Zeit mit Wasser verbindet und ozonisierende Wirkungen besitzen soll. Das Gemisch aus Alantsäureanhydrid und Alantol soll gute Resultate in der Behandlung von Tuberkulose gegeben haben. Bufalini und Martini verwenden das Helenin bei Bronchialkatarrhen und haben dabei keine nachteiligen Nebenwirkungen beobachtet (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 499, 1345). Nach Mierzinski soll das Alantöl mitunter in der Likörfabrikation benutzt, auch dann und wann durch Terpentinöl oder Alkohol verfälscht werden. Wie es scheint beziehen sich diese Angaben auf das Alantol.

## 172. Das Eberwurzelöl.

Die Wurzel von Carlina acaulis L., einer namentlich auf Kalkboden in Mitteleuropa häufig wachsenden Distel (Familie der Kompositen) besitzt süßlich aromatischen Geschmack und Geruch und enthält neben Harz und Zucker etwa 1 Prozent ätherisches Oel (Seubert). Die Wurzel spielte schon in alter Zeit in der Volksheilkunde eine gewisse Rolle; namentlich als Viehheilmittel wurde sie verwendet. Nach Schimmel & Komp. enthält sie 2 Prozent von einem schweren, narkotisch riechenden Oele, welches von F. W. Semmler untersucht wurde (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452, 1158). Das Oel hat dunkelrotbraune Farbe und besitzt $D = 1{,}0286$ bei 21,9 oder 1,03 bei 18°. Bei der Destillation gehen zwischen 265 und 300° etwa 50 Prozent über, während der Rest des Oeles verkohlt; die Fraktionierung muß also im luftverdünnten Raume geschehen. Unter 22 m Druck gehen die ersten Anteile des Oeles bei 143° über. Bis 168° ergaben sich 40 Prozent vom Oele an einem hellgelben Destillate, aus welchem man einen bei 143 bis 155° siedenden Kohlenwasserstoff (16 Prozent vom Oele) mit $D = 0{,}9193$ isolieren kann, welcher sehr kohlenstoffreich ist, sich aber durch Destillieren nicht ganz von beigemischten sauerstoffhaltigen Substanzen scheiden läßt. Wird das Rohöl oder die Fraktion 143 bis 155° über Natrium erwärmt, so tritt starke Gasentwickelung auf; bei der Destillation geht ein farbloses Oel über, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte auf das Vorhandensein eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ hinweisen; dasselbe besitzt $D = 0{,}8733$ bei 22,8° und ist zu etwa 12 Prozent im Rohöl enthalten. Den Hauptbestandteil des Eberwurzelöles bildet aber ein bei 169 bis 171° unter 21 mm Druck übergehender spezifisch schwerer Anteil, welcher bisher ebenso, wie ein in der Kälte sich aus dem Oele ausscheidender krystallisierender Körper noch nicht näher untersucht ist.

## 173. Das Santelholzöl.

Oleum ligni Santali. Essence de santal. Santal oil.

Abstammung, Gewinnung. Das Santelholz stammt von Santalum album L., einer in Ostindien und auf den Südseeinseln wachsenden Santalacee. Dieser Baum liefert das weiße Santelholz (lignum Santali album) und das gelbe Santelholz (l. S. citrinum); ersteres ist der Splint, letzteres das Kernholz. Das weiße Holz riecht etwas schwächer als das

gelbe. Der Geruch ist ambraähnlich und tritt besonders beim Zerkleinern und Verbrennen des Holzes hervor (Seubert). Bei den religiösen Ceremonien der Inder und Chinesen wird das Holz als Räuchermittel verbrannt; auch zum Schnitzen von Heiligenbildern u. dergl. m. verwendet man das wohlriechende Santelholz. Ebenso stellt man daraus in China und Indien Schränke, Kisten u. s. w. her, da die dort heimischen weißen Ameisen einzig und allein das Santelholz unzerfressen lassen (Piesse). Zur Gewinnung des Oels zerkleinert man das Holz, feuchtet es an und unterwirft es dann der Destillation mit Wasserdämpfen. Die Ausbeute beträgt nach Piesse 1,86 Prozent, nach Hirzel 1,8 Prozent, nach Chapoteaut aus Holz von Bombay 1,25 bis 2,8 Prozent, nach Stohmann 2 bis 5 Prozent, nach Evan aus Holz von Santalum Yasi 6,25 Prozent, nach Holmes etwa 2,5 für ostindisches Holz nach Schimmel & Komp. 4,5 Prozent.

Ausführlichere Mitteilungen über Santelholz und die Gewinnung des Santelholzöles macht Holmes (Seifenfabrikant 6, 1886, S. 248). Nach ihm gibt es ungefähr 20 verschiedene Santalumarten, von denen er die folgenden erwähnt. 1. Santalum album L In Indien und auf den malayischen Inseln. Besonders Mysore produziert viel Holz, und zwar ist seit 1770 die Erzeugung und Ausnutzung des Holzes Monopol der Kolonialregierung. Die Bäume müssen 18 bis 20 Jahre alt sein, ehe man sie fällt. Sie werden entrindet, worauf das geruchlose (?) Splintholz vom aromatischen derben Kernholz abgespalten wird. Man sägt hierauf das Holz in Stücke von 60 bis 75 cm Länge, sortiert die Stücke und bringt sie in den Handel. Das Kernholz ist sehr hellbraun oder rötlichgelb gefärbt; je intensiver die Farbe, desto größer ist der Oelgehalt. Am ölreichsten ist das Kernholz der Hauptwurzeln, welches man daher hauptsächlich zur Oelgewinnung benutzt. Man destilliert aus thönernen Blasen mit kupfernen Kühlern, verwendet zu jeder Destillation 22 bis 23 kg Holz, bedeckt es mit Wasser und destilliert unter häufiger Erneuerung des Holzes 10 Tage lang ununterbrochen. 2. Santalum myrtifolium D. C; in den östlichen Distrikten der Präsidentschaft Madras; minder gutes Holz. 3. Santalum insulare, auf den Markesas- und Gesellschaftsinseln. 4. S. Freycinetianum, ellipticum, paniculatum, pyrularium Auf den Sandwichsinseln, welche früher ein großes Geschäft mit Santelholz trieben, ihren Baumbestand aber fast erschöpft haben. 5. S. Homoi, auf der Insel Eromanga (neue Hebriden); fast erschöpft. 6. S. Yasi, auf den Fidschiinseln, an der Küste überall erschöpft. 7. S. austro-caledonicum, auf neucaledonischen Inseln; erschöpft. 8. S. cygnorum, persicarium, lanceolatum, australisches Santelholz, hauptsächlich von Adelaide und Freemantle aus nach China verschifft. — Das ostindische Santelholz wird hauptsächlich von Bombay, schlechtere Sorten auch von Zanzibar und der Championbay aus nach England verschifft. 75 Prozent des gesamten Oeles werden in Leipzig erzeugt. —

Nach Schimmel & Komp. sind die ostindischen Hauptmärkte Telicherry und Calicut. Das im holländischen Indien wachsende Holz kommt in Macassar zum Verkauf; das hieraus gewonnene Oel ist minder fein; immerhin aber, weil billiger, beachtenswert. Nur etwa ein Drittel des in Ostindien verkauften Holzes geht nach Europa; zwei Drittel werden in Indien selbst verbraucht (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 450. — 12, 1888, S. 450. — April 1890, S. 39).

Das sogenannte westindische Santelholzöl stammt aus Venezuela und kommt von Puerto Cabello aus in den Handel. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Holze einer Rutacee gewonnen, also mit dem eigentlichen Santelöl in keine Beziehung zu setzen. Auch ist es sehr viel weniger fein und minder gesucht. In den Vereinigten Staaten fügt man ihm als Geschmackskorrigens Zimtöl zu (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1323. — 13, 1889, S. 452). Dasselbe ist nach Holmes rechtsdrehend, während ostindisches Oel linksdrehend ist.

Ferner ist das Santelholzöl von Pterocarpus santalinus L., einem Baum aus der Familie der Leguminosen, von dem das rote Santelholz, ein bekanntes Farbholz, stammt, nicht mit dem echten Santelöl von Santalum album L. zu verwechseln. Das rote Santelöl ist schwer, dunkelgelb, mit D = 0,975 und dem Siedepunkt 293°; es dient als Ersatz für Kopaivabalsam.

Physikalische Eigenschaften. Das ostindische Santelholzöl ist schwach syrupdick, hellgelb bis dunkelgelb und braun, von angenehmem, rosenähnlichem Geruche und D = 0,945 bis 0,983, sowie dem Siedepunkte 210 bis 340°. Nach Chapoteaut ist D = 0,945 bei 15° und der Siedepunkt 300 bis 340°; nach Schimmel & Komp. D = 0,97 bis 0,975 bei 15°, nur für das etwas dünnflüssigere Makassaröl D = 0,976 bei 15° (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547. — 13, 1889, S. 1359); nach P. M. Evan für Oel von Santalum Yasi aus Madras D = 0,9826 mit dem Siedepunkte 289°, für in Europa destilliertes D = 0,9768 mit dem Siedepunkte 277° (Chem. Centralbl, [3] 19, 1888, S. 580). P. Makewan fand die Dichte des echten ostindischen Santelholzöls zu 0,9836 bei 16° und dem Siedepunkt zu 289°; die Dichte des Fidschiöls von S. Yasi zu 0,9768 bei 16° mit dem Siedepunkte 277° (Chemik. Ztg. 12, 1888, Rep. S. 85). Das Santelholzöl ist linksdrehend, und zwar das echte um — 9,3°, das Fidschiöl um — 25,5°. Die Qualität des Oels verfeinert sich durch Lagern bedeutend.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Die einzige Untersuchung über die chemische Beschaffenheit des Santelholzöles rührt von P. Chapoteaut her (Bull. Soc. Chim. (N. S.) 37, 1882, p. 303) Darnach besteht das Oel fast vollständig aus zwei sauerstoffhaltigen Körpern, von denen der eine bei 300, der andere bei 310° siedet. Der bei 300° siedende Körper ist in größerem Betrage vorhanden; er besitzt die Formel $C_{15}H_{24}O$ und wird Santalal genannt. Sein Charakter ist dem eines Aldehydes ähnlich. Wird Santalal über Phosphorpentoxyd destilliert, so geht der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ über, welcher wahrscheinlich mit Cedren identisch ist. Das bei 310° siedende Produkt aus Santelholzöl hat die Formel $C_{15}H_{26}O$ und kann Santalol genannt werden. Das Santalol ist ein Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ und liefert bei Behandlung mit $P_2O_5$ das bei 260° siedende Santalen $C_{15}H_{24}$. — Wird Santelholzöl im geschlossenen Gefäße auf 310° erhitzt, so wird Wasser und Wasserstoff abgespalten und es entstehen die Körper $C_{20}H_{30}O$ (siedet bei 240°), $C_{40}H_{62}O_3$ (siedet bei 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (siedet über 350°).

Santelholzöl wird durch konzentrierte Schwefelsäure unter starker Erhitzung dunkelrot bis schwarz gefärbt. Salpetersäure verwandelt das Oel in ein gelbes Harz (Mierzinski).

Verfälschungen, Verwendung. Das Santelholzöl wird mit Ricinus- und mit Cedernholzöl verfälscht; letzteres läßt sich am Geruch erkennen. Verwendet wird das Oel in der Medizin und zu Zwecken der Parfümerie. Als Heilmittel kommt es bei Tripper, chronischem Darmkatarrh, Gonorrhoe u. s. w. zur Verwendung. Bufalini und Martini haben es bei chronischen Lungenaffektionen angewendet, und zwar mit recht gutem Erfolg (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397). In alkoholischer Lösung ist es Bestandteil von einer ganzen Reihe verschiedener Parfümeriewaren; die alkoholische Lösung des Oels ist fast farblos. Früher diente Santelholzöl mitunter zum Verfälschen von Rosenöl.

## 174. Das Osterluzeiöl.

Die Wurzel der zu den Aristolochiaceen oder Serpentarieen gehörigen Osterluzei (Aristolochia Clematitis L.) war früher offizinell. Die Pflanze ist auch bei uns in Hecken nicht selten. Aus Wurzeln und Kraut der Osterluzei kann man ein goldgelbes dickflüssiges Oel von D = 0,9 und saurer Reaktion erhalten (Husemann).

## 175. Das Schlangenwurzelöl.

Die Wurzel von Aristolochia Serpentaria Jacq., einer in den südlichen Staaten Nordamerikas in Wäldern wachsenden Aristolochiacee, ist unter dem Namen der virginischen Schlangenwurzel als Heilmittel bekannt. Sie dient in Amerika besonders als Mittel gegen den Biß giftiger Schlangen, bei uns als kräftig erregendes, harn- und schweißtreibendes Mittel (Seubert). Diese Wurzel enthält 0,5 bis 1 Prozent eines hellbraunen ätherischen Oeles, welches leichter als Wasser ist und gleichzeitig nach Baldrian und Kampher riecht und schmeckt (Husemann). Der Ertrag wird von Schimmel & Komp. zu 2 Prozent angegeben.

## 176. Das Haselwurz- oder Asarumöl.

Oleum Asari radicis. Hazel wort or asarabacca oil. Essence d'asaret.

Abstammung, Gewinnung. Der Wurzelstock der Haselwurz (Asarum europaeum L., Familie der Aristolochiaceen) wurde früher medizinisch angewendet. Die Pflanze ist durch ganz Europa verbreitet und wächst an schattigen Orten, namentlich unter Haselnußsträuchern, was ihr den Namen gegeben hat. Die Wurzel besitzt einen eigentümlich kampherartigen Geruch und pfefferartigen, stark brennenden Geschmack. Das Pulver der Wurzel reizt zum Nießen. Die Wurzel liefert nach Schimmel & Komp. 1,08 Prozent Oel bei der Destillation (Chemik. Ztg. 11, 1887, S. 451).

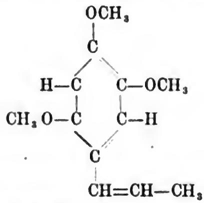
Physikalische Eigenschaften. Das Asarumöl scheidet beim Stehen große Mengen von Asarumkampher ab. Behandelt man es mit wenig Alkohol, so entstehen zwei Schichten, eine alkoholische, welche Asaron und etwas ätherisches Oel gelöst enthält, und eine zweite, die aus dem ätherischen Oele besteht. Wird letztere Schicht über gelöschtem Kalk destilliert, so erhält man ein Destillat, welches Asaron auskrystallisieren läßt. Nach der Trennung vom Asaron hat man als flüssigen Anteil das eigentliche ätherische Oel, welches etwas dickflüssig, gelblich von Farbe, von scharfem brennendem Geschmack und baldrianähnlichem Geruche ist. Seine Dichte wird etwas kleiner, wie etwas größer (1,0183) als die des Wassers angeführt. In Alkohol und Aether löst sich das Oel leicht auf (Maier). Anders lauten die Angaben, welche A. S. F. Petersen macht (Berl. Ber. 21, 1888, S. 1057). Nach ihm bildet das Asarumöl ein dickflüssiges, stark braun gefärbtes und etwas getrübtes Oel von süßlich aromatischem, nicht unangenehmem Geruch und völlig neutraler Reaktion. Bei $-17^0$ wird das Oel steif und salbenähnlich, ohne Krystalle abzusetzen; aber bei längerem Stehen in der Winterkälte krystallisiert eine bedeutende Menge von Asaron aus. Das Oel besitzt D = 1,046 und beginnt bei $170^0$ zu sieden. Bei der Destillation des Oels mit Wasserdämpfen gehen etwa 16 Prozent eines leichten, auf Wasser schwimmenden Oels über, worauf eine geringe Menge eines Oels schwerer als Wasser folgt; die Hauptmasse bleibt im Rückstand. Bei der Destillation des Asarumöls für sich findet gegen $300^0$ eine bedeutende Zersetzung statt,

deren Produkte grüne und blaue Oele bilden; dieselben verfärben sich aber bei der Aufbewahrung.

Zusammensetzung, chemische Eigenschaften.

Daß bei Destillation von Haselwurz mit Wasserdämpfen ein Kampher übergeht, bewies zuerst Görz (1814); derselbe nannte die Substanz Haselwurzkampher und gab an, derselbe rieche und schmecke scharf kampherartig und wirke brechenerregend. Diese Eigenschaften sind aber, wie spätere Untersuchungen beweisen, durch beigemischtes ätherisches Oel bedingt. Auch Lassaigne und Feneulle studierten den Kampher, welchen Gräger (1830) in seinen physikalischen und qualitativen chemischen Beziehungen zuerst ausführlicher untersuchte. Erst Blanchet und Sell untersuchten das Asarumöl auch quantitativ (1833), fanden aber bezüglich des Oeles nur, daß dies mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält als der Kampher. Der Kampher hat nach ihnen die Formel $C_{20}H_{26}O_5$ und bildet aromatisch kampherähnlich riechende und schmeckende Krystalle. Bei 280° beginnt der geschmolzene Kampher zu sieden, aber bereits bei 300° zersetzt er sich ohne abzudestillieren. Weiter hat C. Schmidt den Kampher, welchen er Asaron nennt, sehr ausführlich untersucht (Liebigs Annalen 53, 1845, S. 156). Das Asaron krystallisiert im monoklinen Systeme, ist in Alkohol sehr leicht löslich, krystallisiert aber nur zum Teil wieder aus, zum andern Teil wird es in eine rote, zähe, harzartige Masse verwandelt, welche nach dem Abdunsten des Alkohols als Rückstand bleibt. Derselbe amorphe Körper bildet sich auch beim Sieden des Asarons und ist die Ursache dafür, daß das Asaron nicht destilliert werden kann, während es an sich flüchtig ist. Das Asaron löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, alsbald braunroter Farbe, und wird aus der frischen, kalt bereiteten Lösung unverändert wieder gefällt. In konzentrierter Salpetersäure löst sich Asaron ebenfalls, wird hierbei aber in Oxalsäure umgewandelt. Das Asaron hat die Formel $C_{20}H_{26}O_5$, die rote amorphe Substanz dagegen vielleicht $C_{20}H_{24}O_6$. Nach B. Rizza und A. Butlerow kommt dagegen dem Asaron die Formel $C_{12}H_{16}O_3$ zu (Berliner Berichte 17, 1884, S. 1159). Nach ihnen schmilzt reines Asaron bei 59° und siedet bei 296°, läßt sich auch in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillieren. In siedendem Wasser ist es etwas löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung wieder in zarten Nadeln und Blättchen aus. In Alkohol und Aether löst es sich leicht. Es ist geruchlos und von schwach beißendem Geschmack, besitzt $D = 1{,}165$ bei 18° und bildet ein krystallinisches Bromadditionsprodukt $C_{12}H_{16}Br_2O_3$, ist also eine ungesättigte Verbindung und scheint ein dreifach methoxylierter Körper zu sein. Diese Angaben werden größtenteils durch Th. Poleck (Berl. Ber. 17, 1884, S. 1415) bestätigt, der aber die Formel des Asarons zu $C_8H_{10}O_2$ angibt. Den Schmelzpunkt fand Poleck zu 61°; er konstatierte ferner, daß Asaron in ausgezeichneter Weise phosphoresziert. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder besser mit übermangansaurem Kalium erhält man hauptsächlich Oxalsäure aus dem Asaron, doch auch seidenglänzende Nadeln eines bei 117° schmelzenden und nur teilweise unzersetzt flüchtigen Körpers $C_8H_9O_3$. F. Staats (Chemik. Ztg. 9, 1885, S. 1464) fand die Dichte des Asarons zu 1,186 bei 20° und den Schmelzpunkt zu 43°; einmal geschmolzenes und wieder erstarrtes Asaron schmilzt aber erst bei 61°. Dampfdichtebestimmung und Analyse führen zu der Formel $C_{13}H_{17}O_3$. Das Asaron ist kein Ester, kein Aldehyd oder Keton und enthält auch keine Wasserreste; dagegen ist in ihm Methyl enthalten. Die bei der Oxydation entstehende Verbindung $C_8H_9O_3$ scheint ein Keton zu sein; außerdem erhielt man bei der Oxydation durch $KMnO_4$ auch eine feste, bei 144° schmelzende, einbasische Säure $C_{10}H_{11}O_5$. Nach Poleck (Chemik. Ztg. 10, 1886, S. 1201) ist das Asaron als Trimethyläther eines Methylallylpyrogallols, also als $C_6HCH_3C_3H_5(OCH_3)_3$ aufzufassen, so daß ihm die empirische Formel $C_{13}H_{18}O_3$ zukäme. — Petersen in seiner schon oben citierten Abhandlung (1888) prüfte die bei Dampfdestillation des Asarumöles erhaltenen Fraktionen und den Destillationsrückstand. Die Fraktion leichter als Wasser ergab bei der Rektifikation hauptsächlich zwei Anteile, 160 bis 175° und von 240 bis 260°. Die erstere machte etwa 4,5 Prozent vom Oele aus, war leichter als Wasser und bestand aus Linkspinen $C_{10}H_{16}$. Die Fraktion über 175° war schwerer als Wasser und der Menge nach unbedeutend; aus ihr, der ursprünglich erhaltenen im Wasser untersinkenden Fraktion und dem Destillationsrückstand schied sich Asaron bei Winterkälte aus. Nachdem das Asaron beseitigt war, wurde der flüssig gebliebene Anteil abermals destilliert und lieferte schließlich ein bei 247 bis 253° siedendes

Oel, welches die Hauptmasse des Asarumöles bildet. Dasselbe ist schwach gelb, ziemlich dünnflüssig, in der Kälte salbenähnlich und von der Dichte 1,055 bei 15°. Seine Formel ist $C_{11}H_{14}O_2$ und seine Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß hier der Methyläther des Eugenols $C_6H_3C_3H_5$ (1) $OCH_3$ (3) $OCH_3$ (4) vorliegt. Dieser Aether ist bisher in einem Naturprodukt noch nicht aufgefunden worden. O. Mittmann ist der Meinung, daß das zu Grunde liegende Eugenol die Isoverbindung sei: R — CH = CH — $CH_3$ (Chem. Centralbl. 60, 2. Bd. 1889, S. 289). Endlich gelangt J. F. Eykmann (Berl. Ber. 22, 1889, S. 3172) aus optischen Gründen zu der Annahme, das Asaron habe die Konstitutionsformel



$= C_6H_2(OCH_3)_3C_3H_5$

$= C_{12}H_{16}O_3$

und sei also Trimethyloxypropenylbenzol, worin nur die Stellung der Propenylgruppe noch nicht ganz sicher feststehe. —

Das Asarumöl besteht also aus Linkspinen $C_{10}H_{16}$ (nur 4,5 Prozent), Methyleugenol $C_6H_3C_3H_5(OCH_3)_2$ (vielleicht auch Methylisoeugenol; Hauptbestandteil) und wechselnden Mengen von Asaron $C_6H_2C_3H_5(OCH_3)_3$ (jedenfalls in geringeren Mengen).

Das Asarumöl löst Jod unter Erwärmung, Entbindung gelbroter Dämpfe, schließlich Verwandlung in ein sehr zähes gelbbraunes Harz. Salpetersäure färbt das Oel beim Erwärmen grünlichgelbbraun, dann rotbraun, worauf unter stürmischer Reaktion Verwandlung in ein rotbraunes Harz erfolgt. Schwefelsäure färbt das Oel unter Verdickung bräunlichrot bis blutrot.

Asarumöl aus der ganzen Pflanze wurde durch Zeller erhalten. Zur Destillation kam die ganze frische blühende Pflanze. Das Oel war flüssig und zeigte, auch bei 15jähriger Aufbewahrung, nie Neigung zur Krystallisation. Das Oel war also wohl frei von Asaron. Uebrigens machte der Ertrag nur 0,2 Prozent aus (Maier).

Kanadisches Asarumöl von Asarum canadense. Dieses Oel, welches in Amerika pharmazeutische Anwendung findet, besitzt nach Power (1880) eine andere Zusammensetzung, als das europäische Asarumöl; es enthält nämlich wenig Asaren $C_{10}H_{16}$; ferner Asarol $C_{10}H_{16}O$, welches vermutlich ein Phenol ist; weiter Ester der Essig- und wahrscheinlich auch Valeriansäure mit dem Asarol. Nähere Mitteilungen über das Oel fehlen (Husemann). Die Ausbeute beträgt 2,8 bis 3,25 Prozent.

## Anhang: Oele, deren Einordnung in die besprochenen Gruppen nicht möglich war.

### 177. Bärwurzelöl.

Destillat der Wurzeln von Meum athamanticum Jaqu. Ertrag 0,67 Prozent. Das Oel ist dunkelgelb; sein Geruch erinnert sehr an den des Liebstocköles (Chemik. Ztg. 13, 1889, S. 452).

## 178. Damianablätteröl.

Die im Handel vorkommende Drogue, welche den Namen „Damianablätter“ führt, soll von verschiedenen Turnerarten herstammen. Schimmel & Komp. erhielten aus den Blättern 0,0009 Prozent eines grünlichen zähen Oeles von kamillenartigem Geruch und dem Siedepunkt 250 bis 310°. In den hochsiedenden Teilen des Oeles ist „blaues Oel“ enthalten. Die Damianablätter sollen in hohem Grade geschlechtlich anregend sein; ob jedoch hierbei das ätherische Oel mitwirkt, steht nicht fest (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 547).

## 179. Dilemblätteröl.

Nach Schimmel & Komp. besitzen die Dilemblätter aus Java einen sehr feinen Geruch und liefern bei der Destillation etwa 1 Prozent eines ätherischen Oeles, welches im Geruche dem Patschuliöle ähnelt, aber frischer, feiner und weniger dumpfig riecht. Es ist gelblichgrün, ziemlich dickflüssig, besitzt D = 0,96 und siedet zwischen 250 und 300°. Da es sehr ausgiebig ist, würde es bei annehmbaren Preisen wertvoll für die Parfümerie sein (Chemik. Ztg. 12, 1888, S. 1397). Vergl. bei Patschuliöl S. 395.

## 180. Feuerkraut- oder Erechthitisöl.

Stammt vom echten Feuerkraut (Erechthitis hieracifolia). Das rektifizierte Oel ist nach F. Power (Chem. Centralbl. [3] 18, 1887, S. 1294) farblos, stark lichtbrechend und siedet bei 185 bis 190°. Nach A. Todd (Chemik. Ztg. 11, 1887, Rep., S. 191) besitzt es D = 0,845 bis 0,855 und beginnt bei 178,5° C. zu sieden; bis 183° sind erst 5 Prozent abdestilliert. Das Oel ist ganz schwach links- oder ganz schwach rechtsdrehend. Es hinterläßt bei der Destillation im Dampfstrome ein lichtstrohfarbenes Harz. Nach F. Beilstein und E. Wiegand (Berl. Ber. 15, 1882, S. 2854) besteht das Oel fast ganz aus Terpenen. Aus dem unter 200° siedenden Anteil war ein bei 175° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ mit D = 0,838 bei 18,5° zu isolieren, welches mit Chlorwasserstoff ein flüssiges Chlorhydrat bildet. Es dürfte hier also wohl Limonen vorliegen. Der größere Teil des Oeles geht erst bei Temperatur höher als 200° über; die Fraktion von 240 bis 310° enthielt ebenfalls ein Terpen. Endlich sei bemerkt, daß Power (l. c) der Meinung ist, das Erechthitisöl enthalte Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$.

## 181. Moschuskörneröl.

Dieses Oel erhält man durch Destillation der Moschus- oder Ambrettekörner mit Wasserdämpfen; dieselben kommen hauptsächlich von holländisch Indien und den Antillen in den Handel. Das Oel wurde zuerst 1887 von der Firma Schimmel & Komp. in Leipzig in den Handel gebracht und hat sich bei den Parfümeuren eine große Beliebtheit erworben. Es besitzt D = 0,9 bei 25° und erstarrt bereits bei + 10°, worauf es bei gewöhnlicher Zimmerwärme noch fest bleibt. Das Oel riecht nach Moschus, und zwar scheint es denselben Körper zu enthalten, welcher dem Moschus seinen Geruch verleiht, der aber noch nicht genügend erforscht ist (Chemiker Zeitung 12, 1888, S. 546, 1380. — Schimmels Bericht April 1890, S. 31). Das Oel enthielt wahrscheinlich freie Palmitinsäure; es läßt sich nicht unzersetzt destillieren und liefert ein stark saures Destillat. Das von Palmitinsäure befreite Oel bleibt bei 0° flüssig (Chemik. Ztg. 1887, S. 1369).

## 182. Osmitopsisöl.

Ueber dieses Oel macht Maier einige Mitteilungen. Es soll von Osmites Bellidiastrum = Bellidiastrum osmidoïdes = Osmitopsis asteriscoïdes, vermutlich einer Komposite, abstammen. Das rohe Oel ist dünnflüssig, fühlt sich zwischen den Fingern rauh an und sieht grünlichgelb aus. Der Geruch ist durch-

dringend und erinnert an Kampher und Kajeputöl. Der Geschmack ist brennend, im Schlunde etwas kratzend. Das Oel reagiert neutral und scheidet, auch in der Kälte, kein Stearopten ab. Die Dichte beträgt 0,931 bei 15°. Bei der fraktionierten Destillation zeigte sich von 176° an regelmäßiges Sieden, welches bis 206° ging. Zwischen 206 und 208° beschlug sich der Retortenhals mit wenig Kampher, während in der Retorte eine harzige Masse zurückblieb. Der bei der Rektifikation zwischen 178 und 182° erhaltene Anteil besaß Eigenschaften und Zusammensetzung ($C_{10}H_{18}O$) des Kajeputols (Cineols). Das Osmitopsisöl ist in jeder Beziehung dem Kajeputöl verwandt.

Anmerkung. Eine Reihe von ganz unwichtigen ätherischen Oelen sind weggelassen worden, doch ist ihre Zahl nicht sehr groß. Ebenso enthalten eine größere Anzahl von Pflanzen ätherische Oele, welche man aber nur auf dem Wege der Absorption gewinnen, also nicht als solche darstellen kann. In der Uebersicht auf S. 175 bis 178 sind alle Pflanzen, von denen man weiß, daß sie flüchtige Oele führen, mit möglichster Vollständigkeit aufgeführt, worauf hier verwiesen sei.

# Alphabetisches Inhaltsverzeichnis.

Es wird auf Sammelstichworte wie „Tabellen, Terpene" u. s. w. hingewiesen. Körper wie „Alantkampher", „Betelphenol" u. s. w. suche man unter „Alantöl", „Betelöl" u. s. w.

---

## A.



## B.

## Q.



## R.



## S.

## Berichtigungen.

Seite 3, Zeile 21 von oben statt „Azulin“ lies „Azulen“.
Seite 15, Zeile 8 von unten lies „den Boden von E.“
Seite 17, Zeile 29, 30 von oben lies „Zuführungswalze B“, „Mundstück D“.
Seite 18 Zeile 25 von oben statt „Fig. 14, Taf. II“ lies „Fig. 13, Taf. I“.
Seite 18, Zeile 3 von unten statt „von Schmeja angegeben“ lies „Exzelsiormühle des Grusonwerks“.
Seite 26, Zeile 14 von oben lies „in Fig. 18“.
Seite 32, Zeile 12 von unten statt „Taf. IV“ lies „Taf. III“.
Seite 42, Zeile 19 von unten statt „kleiner als 1“ lies „kleiner als C“.
Seite 50, Zeile 6 von unten lies „in der Rinne b“.
Seite 62, Zeile 27 von unten statt „fließt dann $A^1b^1II$“ lies „fließt dann „$A1b^1II$“.
Seite 76, Zeile 9 von unten statt „die jener Abteilung vorangestellten“ lies „die Uebersichtstabelle S. 137“.
Seite 78, Zeile 10, 11 von unten statt „welche — vorangeht“ lies „Uebersichtstabelle auf S. 137 ff.“.
Seite 82 statt „Eukalyptusöl, von E. amygdalinus“ lies „von E. amygdalina“.
Seite 91, Zeile 16 von oben statt „zu Bonn“ lies „zu Göttingen“.
Seite 103, Zeile 18 von oben, letztes Wort, statt „Es“ lies „Sie“.
Seite 124, Zeile 21 von unten statt „Kajeputan“ lies „Kajeputen“.
Seite 130, Zeile 24 von oben statt „Eupenol“ lies „Eugenol“.
Seite 134, Zeile 5 von oben statt „Cimol“ lies „Cymol“.
Seite 135, Zeile 12 von unten statt „Glykfiode“ lies „Glykoside“.
Seite 136, Zeile 7 von oben statt „Drugaceen“ lies „Drupaceen“.
Seite 137 unter 1: statt „Tuja“ lies „Thuja“.
Seite 140 unter 49: statt „Porakotorindenöl“ lies „Parakotorindenöl“.
Seite 144 unter 103: statt „Thymol $C_{10}H_{13}O$“ lies „Thymol $C_{10}H_{14}O$“.
Seite 151, Zeile 6 von unten statt „Porakotorindenöl“ lies „Parakotorindenöl“.
Seite 180 statt „Lorbeeren“ lies „Lorbeerbeeren“.
Seite 197, Zeile 11 von unten statt „Tergenylsäure“ lies „Terpenylsäure“
Seite 215, Zeile 23 von unten statt „$K_2G_2O_7$“ lies „$K_2Cr_2O_7$“.
Seite 235, Zeile 12 von unten statt „bis 162,63. Prozent Brom“ lies „bis 162,68 Prozent. Brom“.
Seite 243, Zeile 5 von unten statt „letztere“ lies „letzterer“.
Seite 253, Zeile 16, 17 von oben soll heißen: „und weniger fein; es besitzt D = 0,914. Es wird von Indien und Java eingeführt, während das eigentliche Ylangöl von den Philippinen, auch von Réunion, stammt“.
Seite 253, Zeile 23 von unten statt „semina“ lies „seminis“.
Seite 255 unter 56: statt „Aetherospermaöl“ lies „Atherospermaöl“.
Seite 256, Zeile 4 von oben statt „flüchtigere“ lies „flüchtige“.
Seite 306, Zeile 6 und 9 von oben statt „Fenchel“ lies „Fenchol“.
Seite 330, Zeile 21 von oben statt „Cyneol“ lies „Cineol“.
Seite 331, Zeile 2 von unten statt „Squiru“ lies „Squire“.
Seite 333, Zeile 18 und 24 von unten, desgleichen.
Seite 350, Zeile 2 von unten statt „Amygdaloen“ lies „Amygdaleen“.
Seite 355, Zeile 21 von oben statt „Mopurgo“ lies „Mapurgo“.
Seite 387, Zeile 4 von oben statt „Lavendelölblüten“ lies „Lavendelblüten“.
Seite 395, Zeile 6 von oben statt „Dilamblätter“ lies „Dilemblätter“.

TAF. I.

Fig. 8.

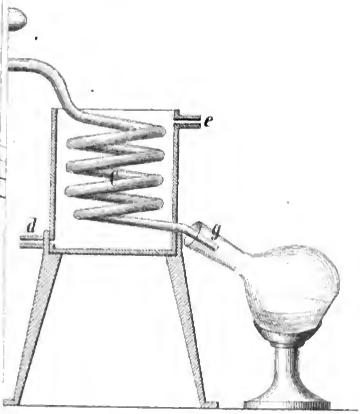
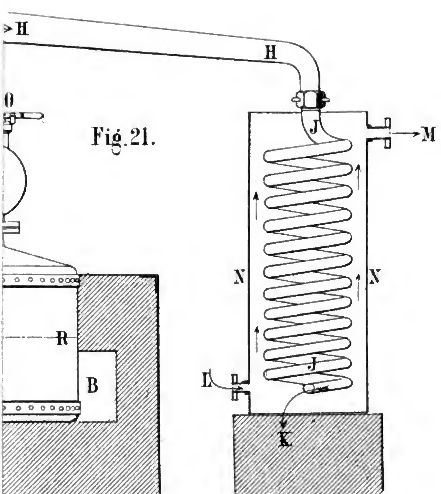



Fig. 13.



Fig. 21.




Bornemann, Oele II.

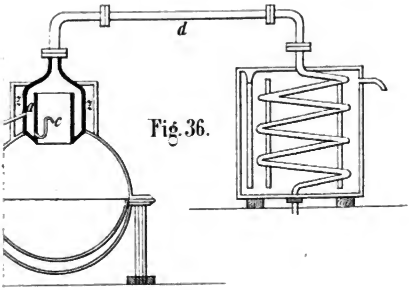



Fig. 36.

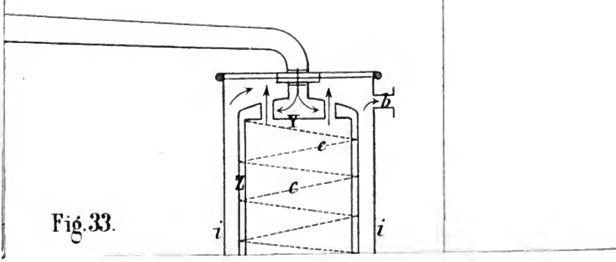
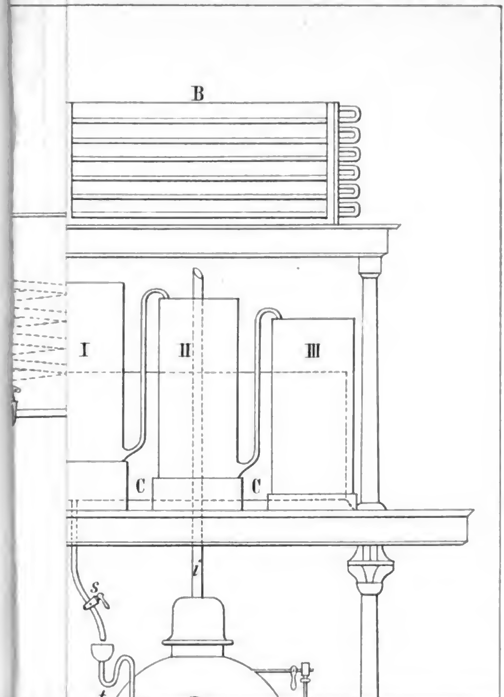



Fig. 33.

TAF. IV.



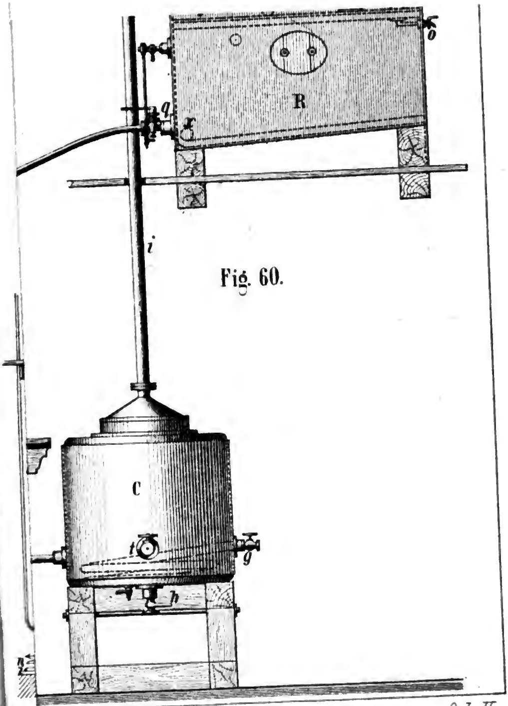



Fig. 60.

Bornemann, Oele II.

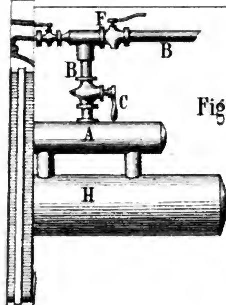



Fig. 77.

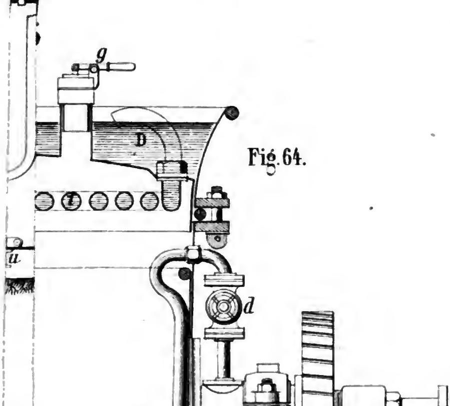
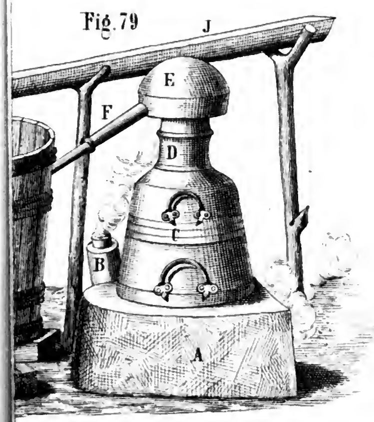



Fig. 64.



Fig. 79




Bornemann, Oele II.